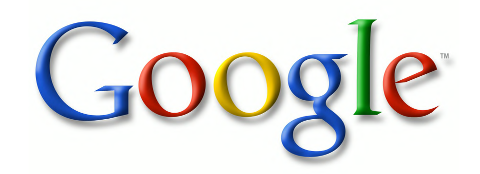
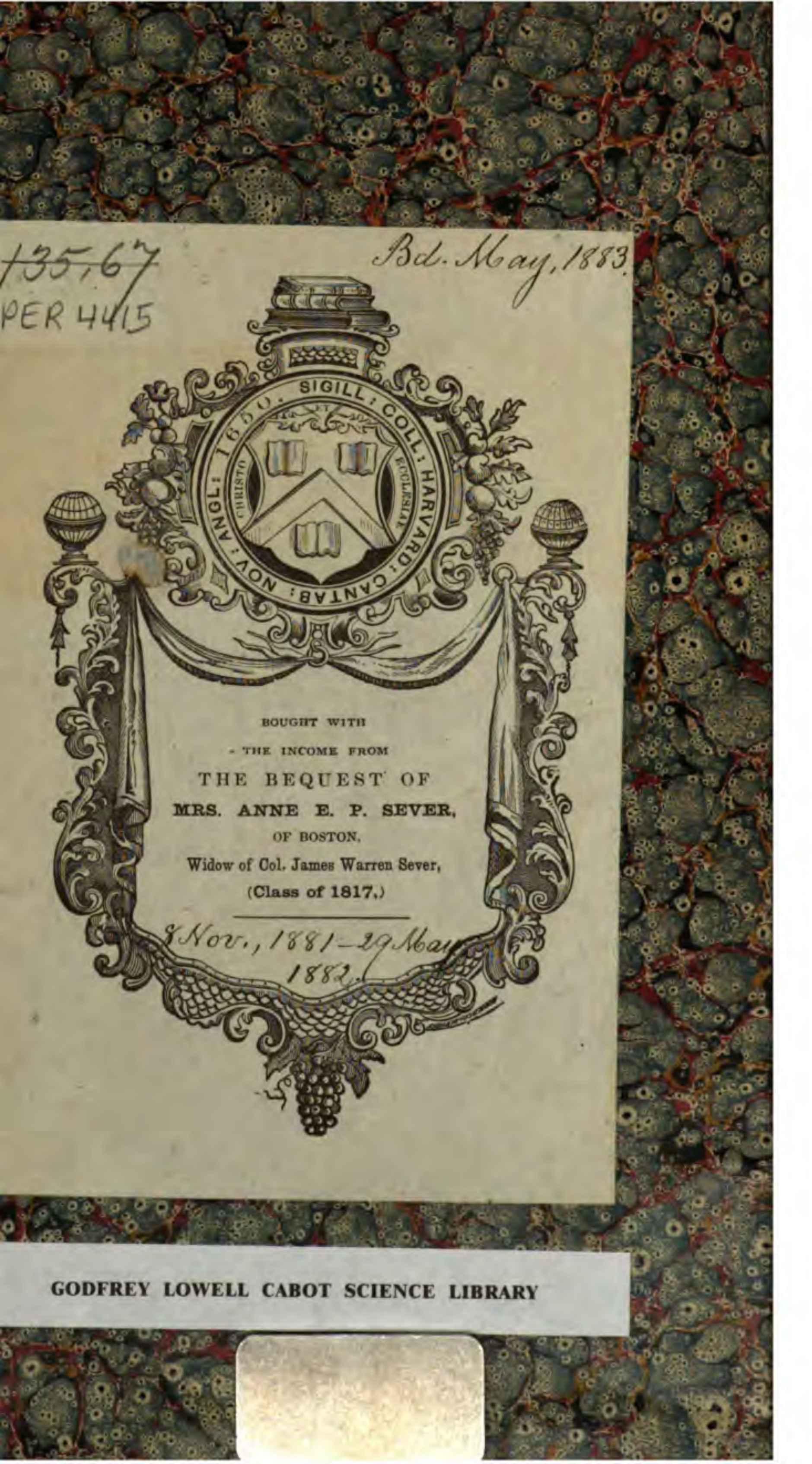
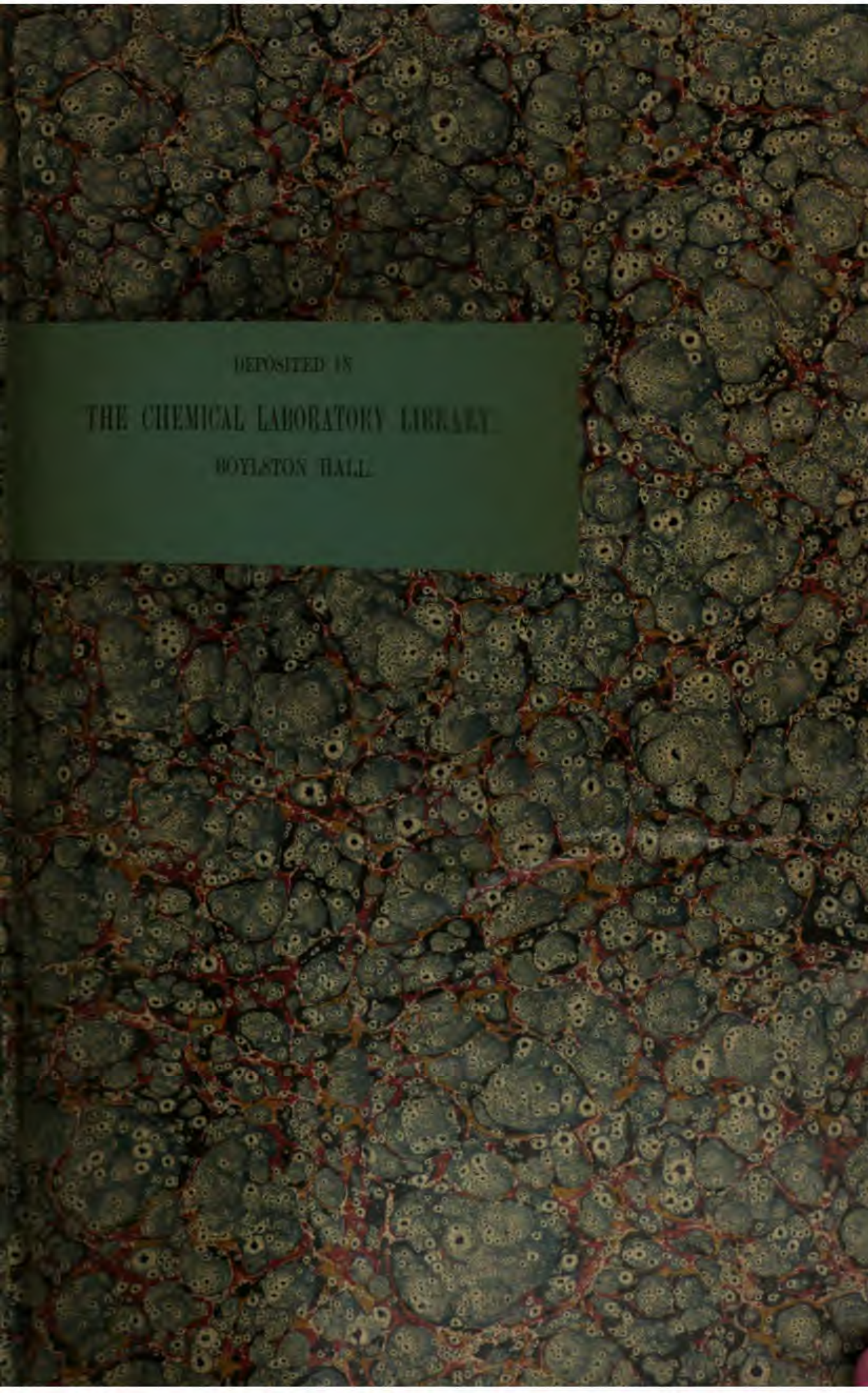


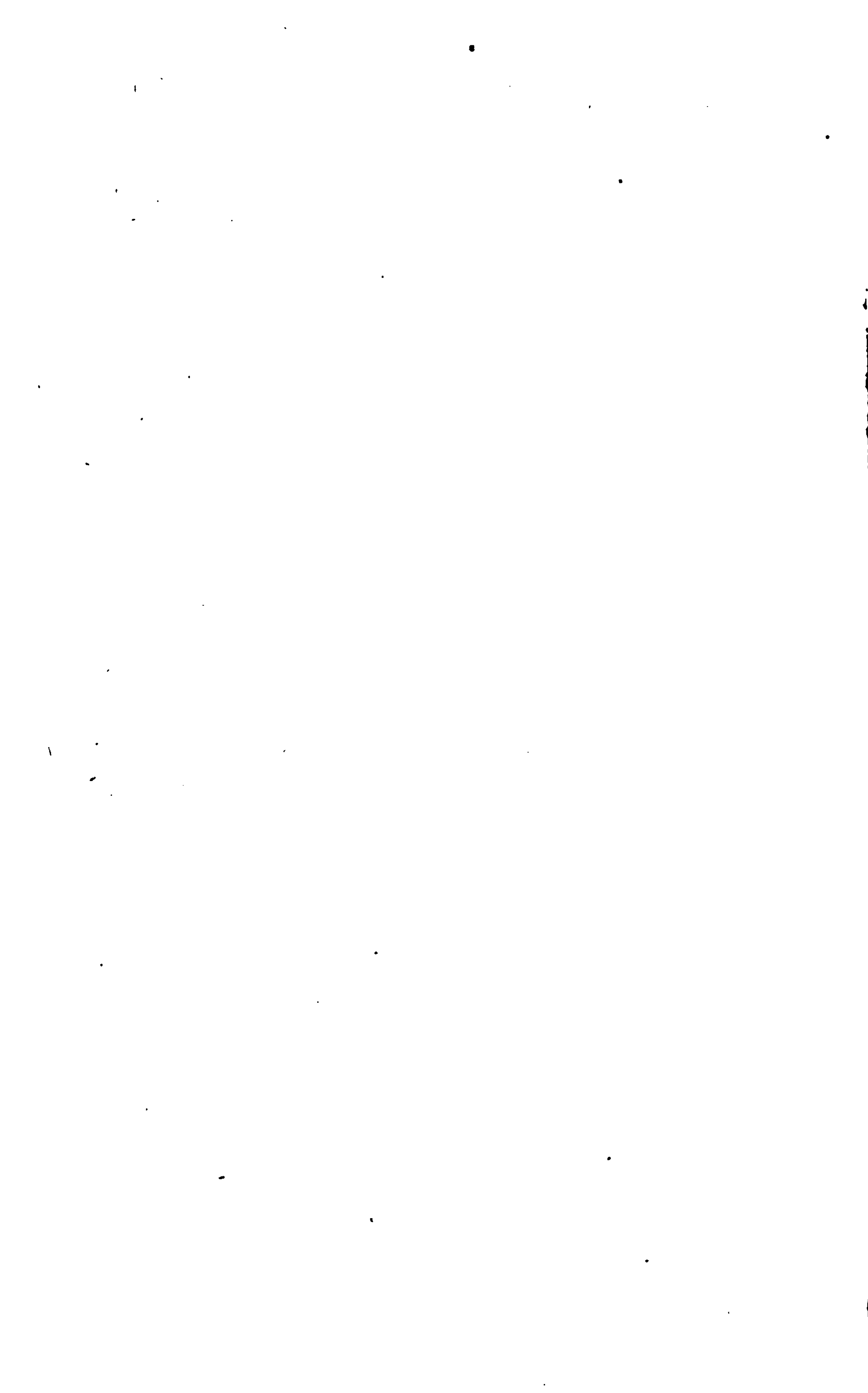




SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE


DEPOSITED IN
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY
BOYLSTON HALL





JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, HEIDELBERG, DR. OTTO HEHNER, LONDON, DR. KARL HEUMANN, PROFESSOR IN ZÜRICH

DR. C. SEUBERT, TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL

PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

ACHTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1880.

TÜBINGEN, 1882.

VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

DRUCK VON H. LAUPP IN TÜBINGEN.

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: Prof. Dr. Karl Heumann.

Organische Chemie: Dr. Karl Seubert (Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe, Amine, Phosphine, Kohlehydrate, Pflanzen- und Thierstoffe etc. etc.); Dr. Aug. Bernthsen (Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und Phenole); Prof. Dr. W. Staedel (Rest der org. Chemie).

Dr. Otto Hehner sandte Auszüge aus englischen Zeitschriften.

Der Bericht über theoretische und physikalische Chemie beschränkt sich, mit Rücksicht auf das Erscheinen der Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie, auf eine systematisch geordnete Zusammenstellung der Titel der in dieses Gebiet gehörenden Abhandlungen.

Darmstadt, Februar 1882.



INHALTSVERZEICHNISS.

JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, DR. OTTO HEHNER, PROF. DR. KARL HEUMANN,
HEIDELBERG LONDON ZÜRICH

DR. C. SEUBERT,
TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL
PROFESSOR AM POLYTECHNICUM IN DARMSTADT.

ACHTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1880.

ERSTE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1881.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Die zweite Hälfte (Schluss) folgt Ende Oktober d. J.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

UNORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

Die *Atomgewichte* vieler Elemente unterzog F. W. Clarke[1]) einer neuen Berechnung unter Berücksichtigung der bei den verschiedenen Bestimmungen erhaltenen Differenzen. Für O = 15,9633 ± 0,035 ergab sich als Durchschnitt der Bestimmungen

$$\begin{aligned} Ag &= 107{,}675 \pm 0{,}0096 \\ Cl &= 35{,}370 \pm 0{,}0145 \\ Br &= 79{,}768 \pm 0{,}019 \\ J &= 126{,}557 \pm 0{,}022 \\ Na &= 22{,}998 \pm 0{,}011 \\ K &= 39{,}019 \pm 0{,}012 \\ S &= 31{,}984 \pm 0{,}012 \end{aligned}$$

Schmelz- und Siedepunkte unorganischer Körper bestimmten Th. Carnelley und W. Carleton-Williams[2]). Die Arbeit bezieht sich auf: Te; $TeCl^2$; $TeCl^4$; $TeBr^2$; $TeBr^4$; Cu^2Br^2; Rb^2CO^3; CsCl; $NaBrO^3$; $KClO^4$; KJO^3; KJO^4; BiJ^3; $BeCl^2$; $BeBr^2$; Fe^2Cl^6; Cr^2Cl^6; Cu^2Cl^2; Cu^2J^2; $CdBr^2$; CdJ^2; PbJ^2. Bezüglich der Chloride, Bromide und Jodide wurde beobachtet, dass bei den Verbindungen des Quecksilbers der Schmelzpunkt sinkt und der Siedepunkt steigt mit wachsendem Atomgewicht, während für Kupferchlorür, -bromür, -jodür das Umgekehrte der Fall ist.

Zusammensetzung und *Schmelzpunkt* verschiedener leichtflüssiger *Legirungen* und Löthmetalle sind im Arch. Pharm. [3] **16,** 70 mitgetheilt. Ein kleiner Quecksilberzusatz erniedrigt die Schmelzpunkte.

Die zur *Gewinnung schöner Krystalle* nöthige Concentration der Salzlösungen für etwa 120 verschiedene Salze haben E. Finot und Armand Bertrand[3]) in einer die betreffenden Grade nach Baumé angebenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) Amer. Ch. J. **1,** 295.
2) Ch. Soc. J. 1880, 125.
3) Monit. scient. [3] **10,** 1334.

Die in Kältemischungen aus wasserhaltigen Salzen und Säuren oder aus zwei krystallisirten Salzen stattfindenden *Reactionen* besprachen A. Ditte [1]) und Berthelot [2]) besonders vom thermischen Standpunkte aus.

Die von den eigentlichen *Oxydbeschlägen bei Löthrohrproben* hinsichtlich der Farbe verschiedenen, äussersten, dünnen Zonen machte C. H. Koyl [3]) zum Gegenstand seiner Betrachtungen und versuchte die Ursache der abweichenden Farbe auf physikalischem Weg zu erklären.

Beziehung zwischen Farbe und Atomgewicht. Thomas Bayley [4]) bemühte sich zwischen den Färbungen der Verbindungen des Kupfers, Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans und Chroms Gesetzmässigkeiten aufzufinden und nennt »Farb-Aequivalent« die Zahl, welche die Menge eines Metalls ausdrückt, welche nöthig ist, um ein optisch neutrales Gemisch zu erzielen. Vf. discutirt die Menge der gefärbten Lösungen von Co, Fe, Cu, Cr etc., welche in Mischung grau erzeugen und ist der Ansicht, dass für Fe, Co, Ni und Cu die mittlere Wellenlänge des von den Lösungen absorbirten Lichtes eine Funktion des Atomgewichtes ist.

Die *Anwendung des electrischen Stroms in der analystischen Chemie* besprach C. Luckow [5]) in Bezug auf die zu benutzenden Apparate und das *qualitative* Verhalten vieler metallischer und nichtmetallischer Verbindungen.

Das electrolytische Verhalten von Lösungen des Uran's, Thallium's, Indium's, Vanadium's, Palladium's, Molybdän's, Selen's und Tellur's beschrieb Ludwig Schucht [6]) im Hinblick auf die qualitative Nachweisung oder quantitative Bestimmung jener Elemente.

Zur *Trennung* solcher *Mineraltheile von Quarz*, welche schwerer als dieser sind, empfiehlt R. Bréon [7]) ein geschmolzenes Gemenge von Chlorzink (Dichte = 2,4) und Chlorblei (Dichte = 5) anzuwenden. Die gepulverte Substanz wird in ein mit jenem flüssigen Gemenge gefülltes Reagenzrohr eingerührt. Nach dem Erkalten und Zerschlagen der Röhre schneidet man den unteren Theil des Cylinders ab und befreit das Mineral durch Kochen mit Wasser und Essigsäure von seiner Umhüllung.

Flavescin nannte F. Lux [8]) einen als *Indicator bei alkali-*

1) Compt. rend. **90**, 1163, 1282.
2) Compt. rend. **90**, 1191.
3) Sillim. amer. J. [3] **20**, 187.
4) Ch. Soc. J. 1880. 828.
5) Z. anal. Ch. **19**, 1.
6. Ch. Ztg. 1880, 293 aus Berg- und Hüttenm. Ztg. **39**, 121.
7) Compt. rend. **90**, 626.
8) Z. anal. Ch. **19**, 457.

metrischen Titrationen verwendbaren Farbstoff, welcher in manchem Spiritus aus den Fässern her enthalten ist, am besten aber durch Destillation von Eichenholz in einem feuchten Luftstrom gewonnen wird. Das Destillat gibt an Aether einen zähen, schwachbräunlichen Körper ab, welchen Vf. *Flavescin* nennt, da er durch Alkalien intensiv gelb wird; ebenso durch normale Alkalicarbonate. Saure Carbonate reagiren nicht. Kohlensäure, Oxalsäure, die starken Mineralsäuren, Fett- und Harzsäuren entfärben schwach gelbe Flavescinlösungen sofort. Die Empfindlichkeit der Reaction soll eine bedeutende sein. Es muss beachtet werden, dass die gelbe Farbe bereits verschwindet, wenn bei Carbonaten die Hälfte des Metalls an Normalsäure gebunden ist. Belege sind beigefügt.

Die Constitution der Polyverbindungen der Mineralchemie besprach Butlerow [1]) und vom Princip der Atomansammlung im Molecül in Folge der Wirkung polyvalenter Atome ausgehend fasste er die sog. Molecularverbindungen, wie die sog. unbestimmten Verbindungen als wirkliche chemische durch rationelle Formeln ausdrückbaren Verbindungen auf.

METALLOÏDE.

Die *Absorptionsspectren* zahlreicher Metalloïde und deren Verbindungen unter sich und mit Metallen untersuchte Ć. Gänge [2]).

Helium. Abbé Eug. Spée [3]) besprach ein hypothetisches Element *Helium,* welchem die Linie D^3 (Wellenlänge 588) des gelben Theils im Sonnenspectrum zugeschrieben wird. Mit Wasserstoff bildet es fast allein die »Chromosphäre« genannte leuchtende Sonnenhülle. Während andere Physiker im Helium einen noch einfacher als Wasserstoff constituirten Körper erkennen wollten, hält Vf. es für nicht unwahrscheinlich, dass die Linie D^3 ebenso wie C und F zum Wasserstoffspectrum gehören.

Wasserstoff. *Vorkommen.* Die Abscheidung des in den *Stassfurter Kalisalzgruben* ausströmenden, fast chemisch reinen Wasserstoffgases hatte H. Precht [4]) auf die Zersetzung des Wassers durch *Eisenchlorür* zurückgeführt und fügt nun weiter die Bemerkung bei, dass in jenen Lagern in der That Eisenchlorür und zwar mit Chlorkalium verbunden z. Th. als selbstständiges Mineral vorkommt,

1) Bull. soc. chim. 34, 342; Berl. Ber. 18, 2402.

2) Pogg. Beibl. 8, 277.

3) Bull. Acad. Belg. 49, 379, 311.

4) Berl. Ber. 18, 2326.

welchem der Namen *Douglasit* beigelegt wird. Die vorhandene Eisenoxydmenge, welche durch Umsetzung der Chloride mit Magnesia entstanden sei, beträgt pro Cubikmeter Abraumsalz 0,912 Kilo und konnte pro Quadratmeter der 30 m mächtigen Carnallitregion 3817 Liter Wasserstoff geliefert haben.

Die *Wasserstoffentwicklung* aus Zink und Schwefelsäure wird nach F. Selmi[1]) durch Zusatz von $MgSO^4$, $MnSO^4$ oder $FeSO^4$ beschleunigt. Die Sulfate des K, Na und Al bewirken eine weniger kräftige Gasentwicklung.

Die Beschleunigung, welche die Reaction zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure durch Phosphor und durch unterphosphorige Säure erleidet, prüfte F. Selmi[2]) ebenfalls quantitativ. Unterphosphorige Säure wirkt ebenso kräftig wie reiner Phosphor. Ebenso wie Phosphorwasserstoff beschleunigen Schwefelwasserstoff und Eisenoxydulsalze und in allen Fällen ist es eine galvanische Wirkung, welche jenen Effect herbeiführt. Bei Eisenoxydulsalzen zeigte sich das Zink mit Eisen überzogen.

Spectrum der Wasserstoffflamme (William Huggins[3])) Spectrum des *Wasserdampfs*. (G. D. Liveing und J. Dewar[4])).

In einer Photographie des Wasserstoffspectrums fand J. Norman Lockyer[5]) ausser der Linie h noch stärker brechbare Linien, von welchen eine mit der Calciumlinie λ 3968,0 coïncidirt.

Ch. Fievez[6]) schliesst aus Versuchen, dass das Auftreten auch nur einzelner dem Wasserstoff oder Stickstoff angehörender Linien im Spectrum eines Gestirns, Nebelflecks etc. sicher auf die Anwesenheit dieser Elemente schliessen lasse, da die übrigen Strahlen der Schwäche der Lichtquelle wegen für unsere heutigen Instrumente unsichtbar sind. Huggins[7]) lässt diese Auffassung nur für Wasserstoff gelten und bemerkt weiter, bei Stickstoff habe er mit lichtstarken Instrumenten keine Verdoppelung der Linie im Nebelfleck gesehen, sondern nur eine mit dem weniger brechbaren Strahl coïncidirende. Es sei vielleicht möglich, dass unter besonderen Umständen die doppelte Linie in eine einfache übergehe.

C. A. Young[8]) stimmt mit Fievez völlig überein und hält dessen Arbeit für eine die Frage abschliessende.

Wasser. Ueber die *specif. Wärme* des Wassers. (A. Wüllner[9])).

1) Berl. Ber. **18**, 206.
2) Monit. scient. [3] **10**, 155, 156.
3) R. Soc. Proc. **30**, 576.
4) R. Soc. Proc. **30**, 580.
5) R. Soc. Proc. **30**, 31.
6) Bull. Acad. Belg. **49**, 88, 89, 90, 107; Ann. chim. phys. [5] **19**, 179.
7) Ann. chim. phys. [5] **19**, 266.
8) Bull. Acad. Belg. **50**, 8.
9) Pogg. Ann. [2] **10**, 284.

Aus den Untersuchungen von M. Stamo [1]) über die Grösse der Variationen der spec. Wärme des Wassers mit der Temperatur ergibt sich, dass die Aenderung schon zwischen 15 und 30⁰ nicht vernachlässigt werden darf. Bei 30⁰ ist sie schon von 1 auf 1,0376 gestiegen.

Wasserbildung. W. G. Mixter [2]) construirte einen Vorlesungsapparat zur *Demonstration der Wasserbildung* beim Verbrennen von Wasserstoff mit Sauerstoff. Die Verbrennung findet in einem Kolben statt, welcher mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht.

Zur *Reinigung von destillirtem Wasser*, welches für subcutane Injectionen benützt werden soll, gab Hager [3]) specielle Anweisung.

Hydratwasser. J. M. van Bemmelen [4]) bestimmte den Wassergehalt gefällter Kieselsäure, Metazinnsäure, Zinnsäure und der schwarzen Mangandioxydhydrate in frischem Zustand, nach Aufstellung in einem trockenen Raum über Schwefelsäure, nach dem Erhitzen auf 100⁰ und nach dem Glühen; sowie die Wassermenge, welche diese Substanzen nach solcher Behandlung in feuchter Luft bei 15⁰ wieder aufzunehmen im Stande waren. Aus den Versuchen schliesst Vf. dass die Hydratwassermengen variable zufällige Grössen sind, gültig nur für bestimmte Temperatur und Feuchtigkeit der Luft und für bestimmte Modification der Oxydhydrate. Es tritt bei der Wiederaufnahme von Wasser ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein, der den betreffenden Verhältnissen entspricht. Wird das Hydrat durch Erhitzen oder Austrocknen molecular verändert, so erhält es ein geringeres Bindungsvermögen für Hydratwasser. Dieses Bindungsvermögen ist in Bezug auf Stärke der Bindung wie auf Wassermenge ein geändertes. Es kommt dabei vor, dass die Menge des Wassers nur wenig, die Stärke der Bindung aber bedeutend differirt.

Der Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Bindung verschwinde gewissermassen, *Hydratisirung und Hygroscopicität gehen in einander über.*

Krystallwasser. T. E. Thorpe und John J. Watts [5]) veröffentlichten eine ausführliche Untersuchung über das *specifische Volumen* der Krystallwassermolecüle in *Sulfaten* und stellten zu diesem Zweck verschiedene z. Th. neue Hydrate der betreffenden

1) Pogg. Beibl. **8**, 344.
2) Amer. Ch. J. **2**, 246.
3) Pharm. Centralhalle 1879, Nr. 52; Arch. Pharm. [3] **16**, 122.
4) Berl. Ber. **13**, 1466.
5) Ch. Soc. J. 1880, 102.

Salze dar. Erwähnt sind *Kupfersalze:* $CuSO^4$; $CuSO^4 \cdot H^2O$; $CuSO^4 \cdot 2H^2O$; $CuSO^4 \cdot 3H^2O$; $CuSO^4 \cdot 5H^2O$. *Magnesiumsalze:* $MgSO^4$; $MgSO^4 \cdot H^2O$; $MgSO^4 \cdot 2H^2O$; $MgSO^4 \cdot 5H^2O$; $MgSO^4 \cdot 6H^2O$; $MgSO^4 \cdot 7H^2O$. *Zinksalze:* $ZnSO^4$; $ZnSO^4 \cdot H^2O$; $ZnSO^4 \cdot 2H^2O$; $ZnSO^4 \cdot 5H^2O$; $ZnSO^4 \cdot 6H^2O$; $ZnSO^4 \cdot 7H^2O$. *Nickelsalze:* $NiSO^4$; $NiSO^4 \cdot H^2O$; $NiSO^4 \cdot 6H^2O$; $NiSO^4 \cdot 7H^2O$. *Kobaltsalze:* $CoSO^4$; $CoSO^4 \cdot H^2O$; $CoSO^4 \cdot 2H^2O$; $CoSO^4 \cdot 4H^2O$; $CoSO^4 \cdot 5H^2O$; $CoSO^4 \cdot 6H^2O$; $CoSO^4 \cdot 7H^2O$. *Mangansalze:* $MnSO^4$; $MnSO^4 \cdot H^2O$; $MnSO^4 \cdot 2H^2O$; $MnSO^4 \cdot 3H^2O$; $MnSO^4 \cdot 4H^2O$; $MnSO^4 \cdot 5H^2O$. *Eisenoxydulsulfate:* $FeSO^4$; $FeSO^4 \cdot H^2O$; $FeSO^4 \cdot 2H^2O$; $FeSO^4 \cdot 4H^2O$; $FeSO^4 \cdot 7H^2O$. Fast alle erwähnten Salze wurden hinsichtlich ihres specif. Gewichtes und ihres Wassergehaltes untersucht. Aus der Arbeit geht hervor, dass das erste Molekül Wasser, das sogen. Halhydratwasser weniger Raum einnimmt, wie die nachher zutretenden; der von diesen eingenommene Raum steigt mit der Anzahl der bereits vorhandenen Wassermolecüle.

Die *Einwirkung von Wasser- und Salzlösungen* auf Reservoirs aus *Zink, Blei, Kupfer* prüfte X. Rocques[1]).

Bestimmung der atmosphärischen Feuchtigkeit A. v. Hasselt[2]), A. Matern[3]) und F. Rüdorff[4]).

Trinkwasser. Zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers titrirt V. Wartha[5]) 10 cc des in einer 30—40 cm langen graduirten Röhre befindlichen Wassers unter Zusatz eines mit Campecheholzextract gefärbten Papierstreifens durch Hundertstel-Normalsalzsäure bis die violette Farbe der Flüssigkeit sich dem Orange nähert. Nach dem Schütteln erscheint die Flüssigkeit wieder roth. Man titrirt weiter bis der nächste Tropfen bleibend hell citrongelb färbt. Die Zahl der gebrauchten Cubiccentimeter Säure wird an der Röhre selbst abgelesen und auf Calciumcarbonat berechnet.

Zur Trinkwasserbeurtheilung macht Chaumont de Netley[6]) darauf aufmerksam, dass der Gehalt an freiem, von animalischen Stoffen herstammendem *Ammoniak* nicht 0,00002 gr per Liter übersteigen dürfe, während die Menge des aus vegetabilischen Verunreinigungen (Torfboden etc.) herrührenden Ammoniakalbuminoids oft 0,28 Mgr enthalten können, ohne schädlich zu sein.

Die Prüfung verschiedener quantitativer *Bestimmungsmethoden*

---

1) Monit. scient. [3] **10,** 900.
2) Z. anal. Ch. 1880, 67.
3) Pogg. Ann. **9,** 147.
4) Berl. Ber. 1880, 149.
5) Berl. Ber. **13,** 1195.
6) Rép. de Pharmacie 1880, 109; Arch. Pharm. [3], **17,** 124.

des in Wasser gelösten Sauerstoffs hatten Tiemann und Preusse zu entgegengesetzen Resultaten geführt wie J. König [1]). Letzterer [2]) geht nun in ausführlicher Weise auf das behandelte Thema ein.

C. Meymott Tidy [3]) publicirte eine ausführliche, mit vielen analytischen Daten und daraus construirten Curven versehene Abhandlung, welche die Bestandtheile des Flusswassers (Themse, Lea-Fluss und Nil etc.) zu verschiedenen Zeiten betreffen. Gleichzeitig sind noch andere Experimente, statistische Zusammenstellungen u. s. f. mitgetheilt, aus welchen Vf. entgegen der Frankland'schen Behauptung, ein inficirter Fluss bleibe auch bei weiterem Lauf als Trinkwasser schädlich, den Schluss zieht, dass bei genügender Verdünnung ein rasch strömender Fluss schon wenige Meilen weiter von organischen Stoffen (materies morbi) durch die Oxydation befreit sei.

In einigen Eis- und Schneeproben wurde von A. Rüdiger [4]) das Ammoniak und Albuminoïd-Ammoniak bestimmt.

Aus einer Brochüre: »Chemische Untersuchungen schweizerischer Gewässer mit Rücksicht auf deren Fauna« von W. Weith [5]) entnehmen wir Folgendes. Der Kalkgehalt der Gewässer gibt einen Maasstab für die in demselben gelöste Kohlensäure, denn an Calciumcarbonat ist im Bodenschlamm in der Regel kein Mangel. Statt die Kohlensäure, von welcher in ganz *freiem* Zustand noch nicht der zwanzigste Theil der an Calciumcarbonat *halb gebundenen* vorhanden ist, zu bestimmen, genügt es, um den Charakter des Wassers zu erkennen, die viel einfachere Kalkbestimmung auszuführen. Da nun mit dem Kohlensäuregehalt der Fischreichthum der Gewässer steigt in Folge lebhafterer Vegetation der Pflanzen, so ergibt die Bestimmung des Kalkgehalts des Wassers unter sonst gleichen Umständen ein Urtheil über den Fischreichthum desselben. Ein directer Versuch ergab, dass Wasser, in welchem sich 3 Karpfen befanden und welches sich mit Calciumcarbonat in Berührung befand, schon nach 48 Stunden um 15 Proc. reicher an gelöstem Kalk war. Die Kalkbestimmung geschah durch Titrirung mittelst $^1/_{100}$ Normalsalzsäure unter Anwendung einiger Tropfen alkoholischer Alizarinlösung als Indicator. 100 cc Wasser werden in einer Silberschale zum Sieden erhitzt und nach Zusatz des Indicators bis zur Entfärbung titrirt, welche nach völliger Zersetzung des Carbonats eintritt.

1) Berl. Ber. 10, 2017.
2) Berl. Ber. 13, 154.
3) Ch. Soc. J. 1880, 268.
4) Arch. Pharm. [3], 17, 116.
5) Zürich, Verlag von Zürcher und Furrer.

Analyse des Wassers des *Radbuzaflusses* in Pilsen und des Belvedere-Wassers in Prag. F. Stolba [1]).

Analyse des Wassers des Flusses *Oka* und der Wasserleitung von Nijny-Novgorod. Sokoloff [2]).

Analyse von vier zur Speisung Turins zu verwendenden Wassern. Adolf Lieben [3]).

Analyse von Trinkwasser aus der *Duderhofer* Quelle bei *St. Petersburg*. J. Martenson [4]).

Mineralwasser. Thermalwasser aus *Venezuela*. Analyse von Boussingault [5]).

Analyse des Mineralwassers von *Bagnoles de l'Orne*. Delachanal [6]).

Eisen- und Nitrathaltiges Mineralwasser von *Reipertswiller* in den Vogesen. Analyse von Ed. Willm [7]).

Mineralwasser von *Bourboule*. Alf. Riche [8]) und Ed. Willm [9]).

Mineralwasser von *Cransac* (Aveyron) enthält nach Ed. Willm's [10]) Analyse vorwiegend Sulfate des Magnesiums, Calciums, Aluminiums und der Alkalien.

Mineralwasser von *Bussang* (Vosges) (Bicarbonat haltig) wurde von Ed. Willm [11]) analysirt.

Genesis der Mineralquellen *Savoyen's*. L. Levy [12]).

Analyse des alkalischen Mineralwassers vom *Kainzenbrunnen* bei *Partenkirchen*. Franz Hulwa [13]).

Mineralwasser von *Niederbronn* im Elsass. Analyse von Eugen Buri [14]).

Ueber Bitterwasser von H. Quincke [15]).

Das Wasser von zwei alkalisch-salinischen Eisenquellen in *Franzensbad* wurde von Gintl [16]) analysirt.

Mineralwasser von *Civilina* und *Valgrande* wurde von G. Bizio [17]) analysirt. (Eisenoxydul, Kochsalz, Magnesiumsulfat etc.)

Carlsbader Sprudelsalz ist nach E. Harnah [18]) mit reinem käuflichen Glaubersalz geradezu identisch und enthält nur 0,45 % Soda und 0,076 % Kochsalz.

1) C.Bl. 1880, 633.
2) Bull. soc. chim **33**, 538.
3) Gaz. ch. it. **10**, 86.
4) Pharm. Z. Russl. **19**, 176.
5) Compt. rend. **91**, 836.
6) Ann. chim phys. [5] **21**, 275.
7) Bull. soc. chim. **33**, 450.
8) Bull. soc. chim. **33**, 450, 452.
9) Bull. soc. chim. **33**, 292.
10) Compt. rend. **90**, 547.
11) Compt. rend. **90**, 630.
12) Compt. rend. **90**, 628.
13) J. pr. Ch. [2] **22**, 290.
14) J. pr. Ch. [2] **22**, 388.
15) Dingl. pol. J. **238**, 262.
16) Arch. Pharm. [3], **17**, 71.
17) Gaz. ch. it. **10**, 44.
18) Arch. Pharm. [3], **17**, 131.

Das natürliche und künstliche *Karlsbadersalz* im Verhältniss zum Karlsbader Wasser. O. Schlickum [1]).

Die Salzsoole von Kujalnik bei *Odessa* wurde von Albert Theegarten [2]) analysirt. (Chloride, Sulfate und eine Spur Brom.)

Die Mineralquellen von *Rouen* und *Forges-les-Eaux* wurden von A. Houzeau [3]) auf ihren Gehalt an Abdampfrückstand und Eisen untersucht.

Neun Thermalquellen zu *Karlsbad* wurden von E. Ludwig und J. Mauthner [4]) neuerdings analysirt. Die Analysen ergaben, dass seit Becher's Untersuchung die Zusammensetzung des Wassers sich nicht verändert hat. Neu gefunden wurde Thallium, Ameisensäure (wohl aus den Humusschichten stammend). Die mittlere Ergiebigkeit der Quellen zu 2037 l pro Minute angenommen gibt 1070647000 Liter im Jahr. Diese enthalten 5886720 Kilo feste Bestandtheile, darunter 1387584 Kilo Na^2CO^3, 2575440 Kilo Na^2SO^4 und 1103760 Kilo NaCl.

Mineralwasser von *Grosslüder* bei Salzschlirf wurde von E. Reichardt [5]) analystirt. (NaCl, $MgSO^4$ $CaSO^4$ etc. haltiger Säuerling.)

J. Lefort [6]) machte in Bezug auf das Mineralwasser von *St. Nectaire* darauf aufmerksam, dass die Smithson'sche Kette (ein Zinn-Goldstreifen) zwar Quecksilber leicht erkennen lässt, dass aber Arsenverbindungen einen ähnlichen Beschlag geben und glaubt, dass das Mineralwasser von Saint-Nectaire kein Quecksilber, sondern Arsen enthalte.

Wässrige Auswürflinge eines Kraters in *Dominique* (Antillen) analysirte Daubrée [7]).

Ueber den Salzgehalt des norwegischen Nordmeeres. Eine ausführliche Abhandlung von Hercules Tornöe [8]), welche hauptsächlich die durch Bestimmung des specif. Gewichts und Chlorgehalts des Wassers ermittelten Schwankungen des Salzgehalts zum Gegenstand hat.

Seewasser. Ueber die festen Bestandtheile des Seewassers im *norwegischen Nordmeer.* (Ludwig Schmelck [9])).

Im Meerwasser bei *Pozzuoli* fand S. de Luca [10]) *Lithium.*

Wasserstoffsuperoxyd. Wasserstoffsuperoxyd wird nach A. Dow-

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 81.
2) Pharm. Z. Russl. **19**, 714.
3) Compt. rend. **90**, 1001.
4) Arch. Pharm. [3], **16**, 225 aus besonderer Brochüre.
5) Arch. Pharm. [3], **16**, 208.
6) Compt. rend. **90**, 141 (255); Monit. scient. [3] **10**, 731.
7) Compt. rend. **91**, 949.
8) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 525.
9) J. pr. Ch. [2] **22**, 165.
10) Gaz. ch. it. **10**, 46.

nes und T. P. Blunt [1]) im Sonnenlicht rascher zersetzt wie im Dunkeln.

In einer Reihe von Abhandlungen legte Berthelot [2]) die Resultate zahlreicher, das Wasserstoffsuperoxyd betreffender Untersuchungen nieder. Bezüglich der Selbstzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds hebt er hervor, dass die Zersetzung nicht von der Menge zugefügter Säure abhängt, sondern von der völligen Abwesenheit einer Base. Kalk, Alkali können z. B. aus dem Glase gelöst werden und bedingen dann eine rasche Zersetzung.

Berthelot [3]) stellte die Verbindung des Wasserstoffsuperoxyds mit Bariumsuperoxyd nach Schöne's Angabe dar, erhielt aber bei der spontanen Zersetzung derselben unter Wasser krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat von der Formel $BaO^2 \cdot 10H^2O$, während Schöne nur 8 Mol. Wasser fand und Berthelot selbst früher 7 Mol. Vf. bespricht weiter die thermischen Verhältnisse bei der Bildung und Zersetzung obiger Superoxydverbindung.

Kaliumpermanganat wird durch Wasserstoffsuperoxyd auch in einer Kältemischung entfärbt, doch entwickelt sich nach Berthelot [4]) dann kein Sauerstoff; erst bei Erhöhung der Temperatur tritt die Gasentwicklung ein. Bei Entstehung der farblosen Verbindung haben die beiden Componenten gleichviel activen Sauerstoff, welcher beim Erwärmen völlig austritt. Berthelot kommt zu dem Schluss, dass bei dieser Reaction ein *Wasserstofftrioxyd* H^2O^3 und farbloses Manganoxydulsalz entstehe nach der Gleichung: $Mn^2O^7 + 5H^2O^2 = 2MnO + 5H^2O^3$.

Die von Sauerstoffentwicklung und Silberabscheidung begleitete bekannte Reaction zwischen Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd untersuchte Berthelot [5]) neuerdings und fand, dass die Menge des entwickelten Sauerstoffs entgegen der seitherigen Ansicht genau gleich der vom Wasserstoffsuperoxyd zu liefernden Menge ist. Der entstehende Niederschlag enthält allen Sauerstoff des Silberoxyds, aber ausserdem auch metallisches Silber, neben welchem ein höheres Oxyd des Silbers, welches mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, anzunehmen ist. Das Silberoxyd hat sich gespalten nach der Gleichung $3Ag^2O = Ag^4O^3 + Ag^2$. Das »Sesquioxyd« bildet schwarze Flocken, welche beim Trocknen langsam Sauerstoff ab-

1) Pogg. Beibl. **4**, 286.
2) Compt. rend. **90**, 897; Bull soc. chim **33**, 242, 289; **34**, 78.
3) Compt. rend. **90**, 335.
4) Compt. rend. **90**, 656; Bull. soc. chim. **34**, 140.
5) Compt. rend. **90**, 572; Bull. soc. chim. **34**, 136; Ann. chim phys. [5] **21**, 145 ff.

geben und auch durch verdünnte Säuren zerlegt werden. Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenn Ozon durch Wasser geleitet wird, in welchem Silberoxyd suspendirt ist. Den Vorgang bei der Reaction zwischen Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd erklärt B. in folgender Weise. Zunächst entsteht die noch nicht isolirte Verbindung $Ag^4O^3 \cdot 3H^2O^2$, für deren Existenz einige Gründe sprechen. Dann zersetzt sich diese sehr bald in Ag^4O^3, Wasser und Sauerstoff. Hierbei bleibt die Reaction stehen, wenn Silberoxyd im Ueberschuss ist. Bei Ueberschuss an H^2O^2 verbindet sich dieses mit dem Silbersesquioxyd und regenerirt obige Verbindung, die sich dann wieder zersetzt. Dieser Prozess dauert so lange bis alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist. Metallisches Silber in feiner Zertheilung wird durch H^2O^2 ebenfalls oxydirt und die hierbei eintretende Sauerstoffentwicklung findet in obigen Reactionen gleichfalls ihre Erklärung.

Im Gegensatz zu Berthelot's Theorie über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Alkalien und Erdalkalien bleibt Em. Schöne [1]) bei der seinigen, welche der Bildung höherer Oxydationsstufen der Metalle, wie sich solche durch die Gelbfärbung der Substanz bei allen jenen Prozessen beobachten lassen, eine wesentliche Rolle zuweist. Bezüglich des *Verhaltens* des *Wasserstoffsuperoxyds zu Jodkalium* machte Vf. ferner [2]) einige die Angabe Berthelot's kritisirende Bemerkungen.

Chlor. Zur *Nachweisung von Chlor* oder *Brom* dampft Lecoq de Boisbaudran [3]) die betreffende Lösung mit etwas reinem Bariumcarbonat ein, glüht kurze Zeit stark und prüft im Spectralapparat, ob die Linien des Chlorbariums resp. Brombariums auftreten. Noch $\frac{1}{3000}$ eines Milligramms Chlor oder Brom soll so auffindbar sein.

Chlor lässt sich *neben Brom* und *Jod* nach G. Vortmann [4]) erkennen und auch bestimmen durch Kochen der Substanz in essigsaurer Lösung mit Bleihyperoxyd bis kein Geruch nach Brom oder Jod mehr erkennbar ist. Diese Haloide entweichen als solche bis auf etwas Jod, welches als jodsaures Blei zurückbleibt. Letzteres wird abfiltrirt und im Filtrat wird auf Chlor geprüft.

Zur *Nachweisung von Chloriden* mittelst der Bildung von Chromsäurechlorid gab H. W. Wiley [5]) nähere Vorschrift und

1) Berl. Ber. **18**, 623.
2) Berl. Ber. **18**, 627; Bull. soc. chim. **34**, 682.
3) Compt. rend. **91**, 902.
4) Berl. Ber. **18**, 324.
5) Amer. Ch. J. **2**, 48; Pharm. Z. f. Russl. **19**, 431.

empfahl das Destillationsproduct mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Strychninkrystall zusammenzubringen. Auftretende Purpurfärbung zeigt das Chrom und somit auch das Chlor in der Substanz an. Brom stört die Reaction nicht, wohl aber Jod.

Den *Verlust an Chlor,* welchen *Chlorwasser* bei verschiedenen Temperaturen erleidet, bestimmte Spencer Pickering [1]).

Chlorwasserstoff. Die *Prüfung der Salzsäure* auf *arsenige* und *schweflige Säure* vereinigt G. A. Ziegler [2]) zu einer Operation, indem er das mit Zink entwickelte Wasserstoffgas zuerst in sehr verdünnte ammoniakalische Kupferchloridlösung und hierauf in Silbernitratlösung leitet. Natürlich muss bei viel SO^2 genügend Kupferlösung vorgelegt werden, so dass diese bläulich bleibt.

Zur Herstellung *eines constanten Chlorwasserstoffgasstroms* empfahl C. L. de Koninck [3]) einen mit Salmiak und concentrirter Schwefelsäure zu beschickenden Apparat nach Kipp'schem Princip.

Ueber die *physikalischen Constanten flüssigen Chlorwasserstoffs.* Gerhard Ansdell [4]).

Salzsäure und Chlor. Concentrirte Salzsäure vermag nach Berthelot [5]) etwa dreimal so viel Chlorgas zu absorbiren als Wasser von gleicher Temperatur (also circa 12 gr. per Liter). Die bei der Absorption frei werdende Wärmemenge beträgt auf die Gewichtseinheit Chlor berechnet das Dreifache derjenigen, welche bei der Absorption durch Wasser erfolgen würde. Hieraus schliesst Vf. auf die Existenz eines *Dreifachchlorwasserstoffs*, eine Verbindung, welche dem Dreifachchlorjod, dem Kaliumtrijodid, der Lösung von Jod in Jodwasserstoff etc. analog ist. Alle diese Verbindungen scheinen sich durch Anhäufung des negativen Elementes nach dem Gesetz der multiplen Proportion zu bilden.

Die *Bildungswärmen bei Vereinigung der Haloide* unter einander und mit ihren Alkaliverbindungen zu Polyjodiden etc. bestimmte Berthelot [6]).

Hinsichtlich der *gegenseitigen Austreibung der Halogene* aus ihren Verbindungen schloss Berthelot [7]) aus seinen Versuchen, dass die Substitution des Broms an Stelle des Chlors und die des Jods an Stelle des Broms in denjenigen Fällen möglich ist, bei

---

1) Ch. Soc. J. 1880, 139.
2) Arch. Pharm. [3], **17**, 208.
3) Z. anal. Ch., **19**, 467.
4) R. Soc. Proc. **30**, 117.
5) Journ. de Pharm. Chim. 1880, 195.
6) Bull. soc. chim **34**, 15.
7) Bull. soc. chim. **34**, 73; Ann. chim. phys. [5] **21**, 370 ff.

welchen die entwickelte Wärme grösser als die Bildungswärme der ursprünglichen Substanz ist. Auch bei so hoher Temperatur, dass die anfängliche Verbindung dissociirt ist, kann jene Reaction eintreten; zwischen Chlorkalium und Brom oder Bromkalium und Jod findet jedoch bei 400° keine derartige Reaction statt.

Entgegen Berthelot's Ansicht gelingt nach A. Potilitzin [1]) die Deplacirung des Chlors durch Brom im Chlorkalium beim Erhitzen.

Die *Einwirkung von Chlorwasserstoffgas* auf die *Bromide des Kaliums, Natriums* und *Silbers* prüfte A. Potilitzin [2]). Als Resultat ergab sich, dass die in gleicher Zeit verdrängten Brommengen umgekehrt proportional dem Atomgewicht der betreffenden Metalle sind; *ein weiteres Beispiel, das der Regel der grössten Arbeit widerspricht.*

Metallchloride und Salzsäure. Die Metallchloride, welche sich in concentrirter Salzsäure leicht auflösen, scheiden sich aus diesen Lösungen in krystallisirten Verbindungen mit Salzsäure aus. Die wenig löslichen Chloride werden unverändert wasserfrei abgeschieden (A. Ditte [3])).

Die *Ueberführung von Kohlenstoffchloriden,* z. B. CCl^4, C^2Cl^4 und C^2Cl^6 in *Bromide* gelingt nach G. Gustavson [4]) durch Behandlung der Chloride mit wasserfreiem Aluminiumbromid. Auch kann man Aluminiummetall auf eine Lösung der Chloride in Brom einwirken lassen.

Haloidsalze und Sauerstoff- resp. Säureanhydride. Hans Schulze [5]) publicirte eine grössere Abhandlung, welche die Zerlegung der Haloidsalze durch gewöhnlichen und nascirenden Sauerstoff für sich oder bei Anwesenheit von Säureanhydriden, sowie die Zerlegung jener Salze durch letztere ohne Gegenwart von Sauerstoff betreffen. Die Substanzen wurden im Platinschiffchen in einer Verbrennungsröhre oder im Porzellanrohr erhitzt, während reines Sauerstoffgas dasselbe durchströmte. Die Chloride KCl, NaCl, $BaCl^2$, $HgCl^2$, AgCl, lieferten kein Chlor, $BaCl^2$, $SrCl^2$, $CaCl^2$, $MgCl^2$, $FeCl^2$, Fe^2Cl^6, $MnCl^2$, $NiCl^2$, $CoCl^2$, $ZnCl^2$, Al^2Cl^6, Cr^2Cl^6, $PbCl^2$, Cu^2Cl^2, und $SnCl^2$ werden alle mehr oder weniger zersetzt und in Oxyde, resp. Oxyduloxyde überführt. ($FeCl^2$ und $SnCl^2$ liefern Fe^2O^3 und

---

1) C. Bl. 1880, 611; Z. rusk. chim. obs. **12**, 258.

2) C.Bl. 1880, 580; Z. rusk. chim. obsé. **12**, 184, April 1880; Bull. soc. chim. **34**, 220.

3) Compt. rend. **91**, 986.

4) C.Bl. 1880, 598.

Fe^2Cl^6, resp. SnO^2 und $SnCl^4$; $PbCl^2$ gibt $PbCl^2 \cdot PbO$.) Das Verhalten der *Bromide* und *Jodide* gegen Sauerstoff ist in der Literatur bereits eingehend beschrieben; Vf. stellt die betreffenden Reactionen zusammen. Die *Fluoride* des Na, Ca, Mg, Fe und Ni wurden nicht angegriffen. Nascirender Sauerstoff, als dessen Quelle geschmolzenes Kaliumchlorat diente, entwickelt mit vielen Chloriden z. B. KCl, NaCl, $CaCl^2$, $CoCl^2$, $ZnCl^2$ etc. Chlorgas, oft unter Aufschäumen und Erglühen, wobei gleichzeitig die höchsten Oxydationsstufen der Metalle entstehen, z. B. Co^2O^3, PbO^2, SnO^2 ($SnCl^4$). Bei Gegenwart von Sauerstoff treibt wasserfreie Arsensäure oder arsenige Säure aus Jodkalium Jod aus; Chromsäureanhydrid, Wolframsäure-, Molybdänsäure- und Schwefligsäure-Anhydrid gleichfalls. Bromkalium wird etwas schwieriger zersetzt; Chloride werden noch weniger angegriffen, desgl. Fluormetalle. Jodkalium und Wolframsäure liefern beim Glühen ein Oxyd des Wolframs, Molybdänsäure das *neue* stahlblaue metallglänzende *Molybdänoxyd* Mo^4O^{11}. Chlorcalcium und Wolframsäure geben *Wolframdioxychlorid* WO^2Cl^2, mit Bromiden entsteht *Wolframdioxybromid*. Fluoride und Molybdänsäure liefern *Molybdändioxyfluorid* MoO^2Fl^2; Phosphorsäure-Anhydrid und Fluoride liefern *Phosphoroxyfluorid*.

Unterchlorsäure siedet nach G. Schacherl[1]) bei 730,9 mm Druck bei 9,9° ohne Explosion in ganz aus Glas bestehendem Apparat.

Zur Bestimmung der Halogene in Chloraten, Bromaten und Jodaten kocht F. Fleissner[2]) die Lösung eine Stunde lang mit Zinkstaub und fällt das Filtrat durch Silbernitrat. Belege sind beigefügt. *Ueberchlorsaure Salze* können nicht in dieser Weise reduzirt werden.

Brom. *Verwendung in der Analyse.* Reichardt[3]) empfiehlt neuerdings Bromwasser zur Auflösung resp. Oxydation von Sulfiden bei der Analyse.

Bromwasserstoffsäure empfahl Schäffer[4]) aus Brombarium (durch Erhitzen von Bromammonium mit Bariumcarbonat darzustellen) und mässig verdünnter Schwefelsäure darzustellen. Auf 9,5 gr $BaBr^2$ sind 15 gr H^2O, ferner 3,3 gr Schwefelsäure von 96,8 % H^2SO^4 und 7,5 gr H^2O anzuwenden.

---

1) Pogg. Beibl. **3**, 587; Dissertat. Graz. 1877.

2) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 313; C.Bl. 1880, 615.

3) Corr.Bl. analyt. Chem. 1880 Nr. 12; C.Bl. 1880, 709; Arch. Pharm. [3], **17**, 122.

4) Pharm. Z. Russl. **19**, 716.

Jod. *Gewinnung des Jods* aus den Mutterlaugen der Salpeterfabrikation ist ohne Nennung des Autors in Monit. scient. [3] **10,** besprochen.

Zur Jodgewinnung aus *Varec* empfehlen J. Pellieux und E. Allary [1]) Dialysirapparate.

Die von Frank angegebene Methode zur Bromgewinnung benützen R. Müller und H. Böckel [2]) auch zur Jodgewinnung.

Curaçao-Guano ist nach H. Steffens [3]) reich an Jod.

Jod als Prüfungsmittel für Chloroform. Während die Lösung von Jod in reinem Chloroform violett ist, erscheint die Farbe bei einem Alkoholgehalt des Chloroforms mehr braun. Man theilt die Flüssigkeit in 2 Theile, schüttelt den einen Theil mit dem vierfachen Volum Wasser und prüft durch Vergleichung ob die Farbe violetter geworden ist. Bei Alkoholgehalt wird dieser durch das Wasser entzogen und der braune Farbton verschwindet (Siebold [4])).

Joddampf wird nach Salet [5]) bei sehr hoher Temperatur *hell durchsichtig,* während er vorher undurchsichtig war.

Zur *Auffindung von Jod im Brom und Bromiden* kocht man nach A. Jorissen [6]) mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorat bis die Lösung entfärbt ist. Enthält dieselbe Jod, so ist dasselbe nun als jodsaures Kalium zugegen, welches man durch die bei Zusatz von schwefelsaurer Morphinlösung auftretende Violettfärbung erkennt. Die Reaction soll sehr empfindlich sein, so dass noch 0,00016 gr KJ in 5 gr KBr nachgewiesen werden konnten.

Zur *Erkennung und Bestimmung des Jods* neben Chlor und Brom empfiehlt Ed. Donath [7]) die Destillation mit Chromsäurelösung, wobei nur das Jod übergeht und titrirt werden kann. Bei Anwesenheit von Bromiden darf nicht zu lange gekocht werden.

Jodsaures Kalium nach Henry's Methode aus JCl und $KClO^3$ dargestellt, ist nicht das neutrale Salz, wie Henry glaubt, sondern ein *saures Jodat* (F. Fleissner [8])).

Fluor. *Fluoride.* Im Hinblick auf eigenthümliche Fälle von *Isomorphismus* untersuchte H. Baker [9]) folgende Fluorverbindungen: *Kaliumfluoxyniobat* $3KFl \cdot NbOFl^3$ und das analoge Ammoniumsalz; *Ammoniumfluosilicat* $3NH^4Fl \cdot SiFl^4$; *Kaliumfluozirkonat* $3KFl \cdot ZrFl^4$

1) Bull. soc. chim. **34,** 197.
2) Dingl. pol. J. **235,** 53.
3) Z. anal. Ch. **19,** 50.
4) Arch. Pharm. [3], **16,** 229 aus Pharm. Journ. and Transact. 1879, 213.
5) Bull. soc. chim. **34,** 674.
6) Z. anal. Ch. **19,** 353.
7) Z. anal. Ch. **19,** 19.
8) Wien. Monatsh. 1880, **1,** 313; C.Bl. 1880, 615.
9) Ann. Ch. **202,** 229.

und das analoge Ammoniumsalz; *Ammoniumfluotitanat* $3NH^4Fl \cdot TiFl^4$; quadratisches *Kaliumfluoxyuranat* $3KFl \cdot UO^2Fl^2$; triklinisches Kaliumfluoxyuranat $5KFl \cdot 2UO^2Fl^2$; monoklinisches Kaliumfluoxyuranat $3KFl \cdot 2UO^2Fl^2 + 2H^2O$. *Ammoniumfluoxyuranat* $3NH^4Fl \cdot UO^2Fl^2$. Zum Schluss wirft Vf. die Frage auf, ob nicht auch chemisch analoge Körper die kleine Differenzen in den Flächenwinkeln zeigen und optisch verschieden sind, als isomorph zu erklären seien, obwohl man verschiedene Krystallsysteme für sie annimmt, da andererseits auch sog. isomorphe Salze oft sehr verschieden in ihren optischen Eigenschaften sind und geringe Winkeldifferenzen zeigen.

Sauerstoff. Ueber *die Dichte des flüssigen Sauerstoffs.* J. Offret[1]) kritisirte die Bestimmungen Pictet's, dessen zweite Methode bei richtiger Berechnung fast das Doppelte der ersten ergeben soll.

Die *Zusammendrückbarkeit des Sauerstoffs* und die Wirkung desselben auf Quecksilber besprach E. H. Amagat[2]).

Die verschiedenen *Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs* unterwarfen J. König und C. Krauch[3]) einer experimentellen Prüfung.

Als *neues Reagens auf Ozon* empfiehlt R. Böttger[4]) mit neutraler Goldchloridlösung benetzte Fliesspapierstreifen. Diese färben sich allmählig dunkelviolett. Salpetrige Dämpfen reagiren nicht in dieser Weise.

Ozon. *Ozonapparate.* A. R. Leeds[5]) verglich die *Leistungsfähigkeit* der verschiedenen Ozonisirungsapparate und construirte einen Apparat, welcher den Sauerstoff längere Zeit hindurch der Electricität aussetzt. Das Princip ist das Siemens'sche, nur sind sechs 60 cm lange, durch Glasschliffe verbundene Röhren aneinander gereiht. Man soll mit diesem Apparat pro Liter Sauerstoff 72 mgr also etwa 5 % Ozon erhalten.

Um die *Ozonbildung* (?) beim Verdampfen von Alkohol oder Aether zu zeigen, soll man nach R. Böttger[6]) einige Tropfen dieser Flüssigkeiten auf ein mit Jodcadmiumkleister benetztes Papier giessen.

Bei Gegenwart von Chlor wird nach P. Hautefeuille und J. Chappuis[7]) Sauerstoff durch das electrische Effluvium nicht ozonisirt, und Chlor zerstört sofort etwa vorhandenes Ozon. Bei Gegen-

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 271.
2) Compt. rend. **91**, 812, 814.
3) Z. anal. Ch. **19**, 259.
4) C.Bl. 1880, 719.
5) Pogg. Beibl. **4**, 150 aus J. amer. Soc. **1**, 1.
6) Pol. Notizbl. 1880, Nr. 6.
7) Compt. rend. **91**, 762.

wart von Wasserstoff wird mehr Ozon gebildet als bei Anwesenheit von Stickstoff; Siliciumfluorid hinderte gleichfalls nicht die Ozonbildung, die bei Anwendung eines electrischen »Feuerregens« sogar über 0,40 Ozon lieferte.

Das *Absorptionsspectrum des Ozons* beobachtete J. Chappuis[1]).

P. Hautefeuille und J. Chappuis[2]) discutirten *den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Ozonbildung* durch das electrische Effluvium. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Ozonbildung durch niedere Temperatur ausserordentlich begünstigt wird, so dass bei -23^0 der Gehalt etwa das Doppelte desjenigen bei $+20^0$ ist; bei Temperatur über 0^0 wird das Maximum etwa bei einem halben Atmosphärendruck erreicht. Die Vff. vergleichen diese Verhältnisse mit der Dissosiation von Jodwasserstoffgas.

Zur Herstellung eines höchst ozonreichen Gases lassen die Vff. die electrische Entladung durch das Sauerstoffgas während einer Viertelstunde übergehen, während die concentrischen Röhren durch flüssiges Chlormethyl abgekühlt sind. Das Gas wird in die mit einem Capillarrohr versehene Epprouvette des Cailletet'schen Apparates gebracht und nun comprimirt. Das Quecksilber überzieht sich zwar sofort mit einer Haut, ohne jedoch das Ozon sehr zu absorbiren. Das Gas in der Capillare wird bei mehreren Atmosphären Druck indigoblau, wird aber beim Nachlassen des Drucks alsbald wieder farblos. Schon bei 75 Atm. Druck bildet sich ein Nebel, welcher das Vorhandensein von flüssigem oder festem Ozon beweist. Die Comprimirung muss langsam und unter steter Kühlung geschehen, da sich sonst das Ozon unter starker, von gelbem Blitz begleiteter Detonation zersetzt. Um die blaue Farbe des Ozons zu beobachten, genüge es, eine 1 m lange, von im Berthelot'schen Apparat ozonisirtem Sauerstoff durchflossene Röhre ihrer Länge nach zwischen das Auge und eine weisse Fläche zu bringen. Auch bei Gegenwart von Kohlensäure gelang es, das sich ziemlich gleichzeitig verdichtende Ozon zu verflüssigen. Das Auftreten einer blauen Farbe beim Comprimiren von Kohlensäure, durch welche mehrere Stunden Electricität überging, erklärt sich durch die Bildung von Ozon.

Mailfert[3]) beobachtete ebenfalls, dass der Ozongehalt bei starker Abkühlung des Gases durch das electrische Effluvium bedeutend steigt. Während 1 Liter bei 0^0 ozonisirtem Sauerstoff 14 mgr Ozon enthielt, zeigte das bei -30^0 bereitete Gas 60 mgr Ozon.

1) Compt. rend. **91**, 985.
2) Compt. rend. **91**, 228, 522, 815.
3) Bull. soc. chim. **34**, 674.

Ozongehalt der Luft? Em. Schöne[1]) besprach die sog. Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der Luft angeführt hat und hebt hervor, dass die angeführten Reactionen sich ebensogut auf das stets vorhandene *Wasserstoffhyperoxyd* beziehen könnten. Vf. hat selbst bei einem Blitzschlag den Geruch wahrgenommen, welchen man für denjenigen des Ozons ausgegeben hat, aber derselbe habe nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit Ozon besessen und an den Geruch erinnert, welchen man beim Abbrennen des Schiesspulvers wahrnimmt. Stichhaltige Beweise für die Anwesenheit des Ozons seien noch nicht beigebracht worden.

Weiterhin hebt Em. Schöne[2]) hervor, dass wohl eine Million übersteigende Zahl sog. Ozonbestimmungen in der Atmosphäre mittelst der Schönbein'schen oder Houzeau'schen Methode durchaus *werthlos* sind, da *nicht das Ozon*, sondern die variable Reaction des H^2O^2 und des Ozons beobachtet wird und ferner der Einfluss der *Feuchtigkeit* auf die Jodkaliumpapiere ein höchst bedeutender ist, sodass feuchte ozonärmere Luft (künstlich ozonisirt) weit stärker bläut als ozonreichere, die etwas weniger Wasserdampf enthält. Die stärkere »Ozonreaction« der Luft in der Nähe von Gradirhäusern oder Wasserfällen beruht nur auf der grösseren Feuchtigkeit der Luft. R. Böttger's neueste Angabe, dass bei der Aetherverdunstung Ozon entstehe, beruht auf einer Verwechslung mit Wasserstoffsuperoxyd. Gleichzeitig ausgeführte Schönbein'sche Ozonbestimmung und psychrometische Bestimmung der Luft ergaben parrallele Curven: das *Schönbein'sche Ozonometer ist folglich nur ein rohes Hygrometer* etwa in der Art der Barometerblumen.

Mit *Thalliumhydroxydul* imprägnirte Papiere werden sowohl durch Ozon wie Wasserstoffsuperoxyd gebräunt, die Feuchtigkeit der Luft ist auf die Reaction ohne allen Einfluss, da sie keine Bedingung derselben ist, wie beim Schönbein'schen oder Houzeau-schen Reagenz. Die gebräunten Papiere halten sich in engem geschlossenem Raum ohne Aenderung. Die Papiere bereitet Vf. durch Eintragen von Thalliumsulfatlösung in kochendes Barytwasser. Eindampfen der Thalliumoxydullösung im Vacuum bis zu 10 gr Hydroxydul auf 100 cc und Eintauchen von Streifen schwedischen Filtrirpapiers 2 bis 3 Tage vor dem Gebrauch. Die Streifen werden schnell im Zimmer getrocknet und bis zum Aushängen an die Luft über Kalk im verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Jedes Papier bleibt 12

1) Berl. Ber. **18**, 1503.

2) Berl. Ber. **18**, 1508; Bull. soc. chim. **34**, 337.

Stunden in der Luft. Die Versuche sind in einer Tabelle, die Mittelzahlen pro Monat im Jahre 1879 angebend, zusammengestellt. Gleichzeitig ausgeführte Schönbein'sche Bestimmungen ergaben, dass die Angaben dieser Papiere sehr wenig mit den Thalliumpapieren übereinstimmen, im Allgemeinen sind die Angaben *entgegengesetzte*. So färben sich die Schönbein'schen Papiere stärker in der Nacht (des höheren Feuchtigkeitsgehalts wegen), die Thalliumpapiere mehr bei Tag, doch ergaben besondere Versuche, dass nicht das Sonnenlicht für sich das Thalliumpapier zu bräunen vermag. Die mit den letztgenannten Papieren erhaltenen Resultate stehen im Allgemeinen im Einklang mit den Resultaten der genaueren Bestimmungsmethoden des *Wasserstoffhyperoxyds* in der atmosphärischen Luft [1]); daher ist es nicht nöthig ausser diesem noch ein anderes oxydirendes Agens in der Luft anzunehmen, doch dürfte diese Frage noch weiter zu prüfen sein.

Die Untauglichkeit der Schönbein'schen Papiere ergibt sich nach Potilitzin [2]) schon daraus, dass sie durch Kohlensäure wieder gebleicht werden.

Die Angabe Schönbein's und Bellucci's, dass beim Erhitzen von Sauerstoff abgebenden Substanzen wie Hyperoxyden, Jodsäure etc. Ozon gebildet werde, bestreitet Albert R. Leeds [3]). Mit *reiner* Jodsäure konnten keine Ozonreactionen erhalten werden und die Hyperoxyde PbO^2, MnO^2 (künstliches oder natürliches) Ag^2O, HgO, sowie die Ueberjodsäure ergaben zwar mit Guajac, oder Jodzinkstärke mitunter jene Reaction, welche aber auf *Chlor* zurückzuführen ist, das den mit grosser Sorgfalt gereinigten Verbindungen immer noch anhaftet.

Albert R. Leeds [4]) brachte erneute Beweise dafür, dass bei *Einwirkung von Luft auf feuchten Phosphor* sowohl Wasserstoffhyperoxyd wie Ozon etwa im Verhältniss wie 1 : 3 erzeugt wird, welche bei der Verdünnung längere Zeit, ohne sich gegenseitig zu zersetzen, gemischt bleiben können. Wird die ozonisirte Luft durch eine erhitzte Röhre geleitet, so wächst die aus dem H^2O^2 entstehende Wassermenge mit der Temperatur, während der Ozongehalt abnimmt und bei 200° gleich Null ist. Leitet man nun in diesem Stadium des Versuches den Luftstrom in eine mit Schwefelsäure *angesäuerte* Jodkaliumlösung, die völlig frei von Jodat sein muss,

---

1) Berl. Ber. 13, 1508, s. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 7.

2) Berl. Ber. 13, 2406; Bull. soc. chim. 34, 339.

3) Berl. Ber. 13, 2351.

4) Berl. Ber. 13, 1066.

so tritt eine langsame Jodausscheidung ein, welche nicht von dem bereits zerstörten Ozon, sondern vom Sauerstoff als solchem veranlasst sei. In neutraler Jodkaliumlösung tritt keine Zersetzung ein. Der Abhandlung sind Zeichnungen der Apparate beigefügt.

Dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors Ozon und nicht etwa allein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, schliesst Mc. Leod [1]) daraus, dass das Gas Jodstärcke noch bläute, nachdem es durch Röhren geleitet war, die Natriumcarbonat, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat-Schwefelsäuremischung enthielten. Wasserstoffsuperoxyd wäre durch diese Reagentien zerstört worden. Auch als das Gas durch eine auf 200° erhitzte Röhre geleitet wurde, worin H^2O^2 unter Wasserbildung sich zersetzt haben würde, ergab das gebildete Wasser und die aus Jodkalium abgeschiedene Jodmenge keine bestimmten Beziehungen. Da Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig zersetzen, so sei die Entstehung von H^2O^2 bei der Oxydation des Phosphors nicht wahrscheinlich.

Auch C. F. Kingzett [2]) veröffentlichte eine grössere Arbeit über die *Bildung von Ozon* und *Wasserstoffsuperoxyd* bei der Oxydation des Phosphors und bekämpft dabei vorwiegend die Ansichten Leeds'. Das gebildete Wasserstoffsuperoxyd sei in dem Wasser des Oxydationsapparates enthalten. Weder Leeds noch Vf. hätten in dem Waschwasser irgend bestimmbare Mengen desselben gefunden. Auch konnte Wasserstoffsuperoxyd durchaus nicht so leicht durch einen raschen Luftstrom aus reiner Lösung weggeführt werden. Ueber die *Bestimmung* des *Wasserstoffsuperoxyds* führte Vf. ebenfalls Versuche aus und erwähnt, dass neutrale Peroxydlösung Jodkalium nicht unter Abscheidung freien Jods zersetzt. Gewöhnliches säurehaltiges Peroxyd scheidet etwas Jod aus. In Berührung mit reinem Jodkalium zersetzt sich reines Wasserstoffperoxyd schnell in Wasser und Sauerstoff. Die Bestimmung des Peroxyds geschieht am sichersten mit Jodkalium bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure.

Ozon und Kohlenoxyd. A. R. Leeds [3]) zeigte, dass fertiges Ozon nicht vermag Kohlenoxyd in Kohlendioxyd zu überführen, wohl aber geschieht diess, wenn ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch einen Ozonisationsapparat geleitet wird. Ira Remsen, welcher dasselbe beobachtete, erklärt diese Thatsache

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 312 aus Pharm. Journ. and Transact. [3], Nr. 496, 514; Ch. Soc. J. 1880, 118.

2) Ch. Soc. J. 1880, 792.

3) Amer. Ch. J. **1**, 373.

durch die Annahme, der Sauerstoff befände sich unter dem Einfluss der Electricität gewissermassen im status nascens.

Schwefel. Die *Bildung der sicilianischen Schwefellager* besprach Mendelejeff[1]).

Allotropische Modificationen. Wird nach F. Bellamy[2]) die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels mit normalem Natriumsulfit gekocht, so entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet beim Erkalten ausser Hyposulfit auch ziemlich viel weissen Schwefel ab, während sog. löslicher Schwefel sich ohne jene Erscheinungen direct zur klaren Flüssigkeit löst.

Schwefel im Leuchtgas. In dem von unverdichteten Gasen eines Steinkohlentheerdestillationsapparates durchströmten Rohre fand Albert Kehlstadt[3]) einen viel *Schwefel* enthaltenden Absatz. Da sich in den Kühlröhren kein Schwefel abgesetzt hatte, so ist er wahrscheinlich durch die Einwirkung von feuchtem SO^2 auf H^2S im kühlen Gasleitungsrohr entstanden.

Schwefel und Wasserstoff. Nach R. Januario[4]) beginnt Schwefel sich bei 120° mit Wasserstoff zu verbinden, bei 200° wird die Bildung von Schwefelwasserstoff viel lebhafter.

Schwefel und Wasser. Nach Albert Colson's[5]) Versuchen, bei welchen verdünnte Hyposulfitlösung in siedende verdünnte Salzsäure einfloss, zersetzt sich die unterschweflige Säure mit Wasser gerade auf in Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff; bei concentrirterer Flüssigkeit wird mehr Schwefelwasserstoff gebildet; ebenso tritt bei Zersetzung von Natriumpolysulfid durch kochende Salzsäure mehr H^2S auf als dem Gehalt an Na^2S entspricht. Vf. erklärt diese Erscheinungen durch die *Zersetzbarkeit des Wassers durch nascirenden Schwefel.*

Schwefel löst sich in kochendem *Essigsäure-Anhydrid* in ziemlicher Menge (Max Rosenfeld[6])).

Zur *Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas* verbrennt W. G. Mixter[7]) dasselbe in einem 15 Liter haltenden, mit Sauerstoff gefüllten Ballon, welcher durch eine etwas Wasser und Brom enthaltende Sicherheitsröhre abgesperrt ist. Später wird die Oxydation durch Bromwasser vollendet und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

1) Bull. soc. chim. **34**, 43.
2) Compt. rend. **91**, 330.
3) Berl. Ber. **13**, 1345.
4) Gaz. ch. it. **10**, 46.
5) Bull. soc. chim. **34**, 66.
6) Berl. Ber. **13**, 1476.
7) Amer. Ch. J. **2**, 244.

Die *Bestimmung des Schwefels in Steinkohle* etc. führt Tschirikow[1]) nach der Sauer'schen Methode durch Verbrennung und Einleitung der schwefligen Säure in Bromwasser aus, bringt aber vor und hinter das Platinschiffchen Propfen aus Platindrathnetz, welche das Destilliren unverbrannter Producte verhindern sollen.

Die *Schwefelbestimmung in Pyriten* führt A. Houzeau[2]) durch Schmelzen mit Salpeter und Titration mittelst Chlorbariumlösung nach seinem gravivolumetrischen Verfahren aus, bei welchem die Normallösung gewogen und nicht gemessen wird.

Die *Bestimmung des Schwefels in Pyrit* empfahl G. Lunge[3]) statt durch die Schmelzmethode von Fresenius durch Oxydation mittelst Königswasser auszuführen. R. Fresenius[4]) prüfte die Fehlerquellen welche sich bei der Schwefelbestimmung in Pyrit geltend machen und erwähnt, dass nach der von Lunge empfohlenen Aufschliessung mit Königswasser eisenhaltige Bariumsulfatniederschläge entstehen, während doch Bariumsulfat in der salzsäurehaltigen Flüssigkeit noch gelöst bleibe, zwei Fehler die sich gegenüberstehen. R. F. erhielt stets etwas zu wenig Bariumsulfat. G. Lunge[5]) entgegnet hierauf, dass nur ersterer Grund stichhaltig sei, bei der Schmelzmethode aber auch der Schwefel des Schwerspath- und Bleiglanzes mitgefunden würde, obwohl dieser für die Schwefelsäurefabrikation werthlos sei. Houzeau's Bestimmungen seien ohne Frage ungenau.

Bernhard Deutecom[6]) gab gleichfalls Vorschrift für die Schwefelbestimmung durch trockene Aufschliessung, da bei nasser Behandlung zuwenig $BaSO^4$ gefunden werde, welches trotzdem stets eisenhaltig sei.

Schwefelwasserstoff. Zur *Darstellung* von Schwefelwasserstoff für Fabrikzwecke construirte W. E. A. Hartmann[7]) Apparate, in welchen schweflige Säure durch ein Dampfstrahlgebläse über glühende Cokes geleitet wird, oder mit Erdöldampf, Leuchtgas etc. gemengt in eine mit glühenden Ziegeln oder Kokes gefüllte Retorte eingeführt wird.

Schwefeljodochlorid. Henninger und Fauvel[8]) erhielten bei Einwirkung von Chlor auf Jod und Schwefel bei Gegenwart von

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 332.
2) Compt. rend. **90**, 870.
3) Handbuch der Sodaindustrie.
4) Z. anal. Ch. **19**, 53.
5) Ch. Ztg. **4**, Nr. 6, 83; Z. anal. Ch. **19**, 419.
6) Z. anal. Ch. **19**, 313.
7) Dingl. pol. J. **237**, 143.
8) Bull. soc. chim. **33**, 98.

Kohlenstofftetrachlorid orangegelbe Krystalle einer wenig beständigen Verbindung $SJCl^7$ resp. $SCl^4 \cdot JCl^3$.

Hydroschweflige Säure. Das durch Reduction von wässriger Natriumsulfitlösung durch Zink erhaltene, stark reducirend wirkende *hydroschwefligsaure* Natrium soll nach Schützenberger die Formel SO^2NaH oder SO^2Na^2 besitzen; nach August Bernthsen [1]) ist jedoch diese Zusammensetzung durch Schützenberger noch *nicht* nachgewiesen, doch ist der Schwefel in der That in einer der Formel SO^2H^2 entsprechenden Oxydationsstufe darin enthalten. Die bereits mehrfach empfohlene Anwendung des Hydrosulfits zu Titrationen des Indigo's, Sauerstoffs und Kupfers verlangt ein scharfes Einstellen des Titers. Vf. gibt eine Anleitung zur Erlangung einer scharfen Endreaction bei der Titerstellung mit ammoniakalischer Kupferlösung unter Anwendung von Indigolösung. Die Büretten etc. werden mit Wasserstoffgas gefüllt, welches zuvor durch gefälltes Eisenhydroxydul geleitet war. Auch zur Titerstellung mit Indigcarmin, welcher nach Müller das Hydrosulfit quantitativ reducirt, gab Vf. nähere Vorschrift.

Schweflige Säure. Die erfolgreiche Anwendung flüssigen Schwefligsäure-Anhydrids zum Desinficiren von Fahrzeugen, zur Tödtung der Phylloxera besprach V. Fatio [2]).

Polythionsäuren. Maumené [3]) behauptet dass bei Einwirkung von Schwefel auf Bariumhyposulfit acht neue Säuren des Schwefels entstünden. Näheres fehlt.

Pentathionsäure. Gegenüber den von F. Kessler [4]) erhobenen Einwänden, welche Spring's Behauptung der Nichtexistenz der Pentathionsäure bekämpfen sollen, bleibt W. Spring [5]) bei seiner Ansicht. K.'s Analyse sei mit dem rohen Reactionsproduct aus H^2S und SO^2 angestellt, welches auch hydroschweflige Säure enthalte. Die übrigen Einwendungen K.'s sprechen eher zu Gunsten der Spring'schen Ansicht als gegen dieselbe. Vf. stellte schliesslich nochmals seine Beobachtungen zusammen, wonach die sog. Darstellungsmethode der Pentathionsäure nur Tetrathionsäure liefert.

T. Takamatsu und Watson Smith [6]) behandelten dasselbe Thema in eingehender Weise. Zunächst stellten sie die Lösung der sogen. Pentathionsäure nach Wackenroder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von schwefliger

---

1) Berl. Ber. **13**, 2277; 2283.
2) Compt. rend. **90**, 851.
3) Bull. soc. chim. **33**, 147.
4) Ann. Ch. **200**, 256.
5) Ann. Ch. **201**, 377.
6) Ch. Soc. J. 1880, 592.

Säure dar. Die Flüssigkeit konnte durch Zusatz von etwas frischgefälltem Bariumcarbonat klar filtrirt werden, darauf wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verjagt und die erwärmte Flüssigkeit abermals filtrirt. Nach der Entfernung des geringen Gehalts an Baryt durch verdünnte Schwefelsäure konnte die Lösung auf ein Drittel verdunstet werden. Das Verhältniss zwischen Schwefel und Sauerstoff in dieser Lösung wurde nach Kessler's Methode mit Cyanquecksilber bestimmt und dabei ebenfalls das Verhältniss $H^2SO^4:HgS:S$ wie 2:1:2 gefunden, welches der *Pentathionsäure* entspricht, während Tetrathionsäure das Verhältniss 2:1:1 verlangt. Alkalien zersetzen die Pentathionsäure nach der Gleichung $2S^5O^6H^2 + 10NaHO = 3S + 3Na^2SO^3 + 2Na^2S^3O^3$ Spring's Angabe, dass bei Wackenroders Reaction neben Tetrathionsäure auch etwas hydroschweflige Säure entstehe, bestreiten die Vff., da Indigolösung nicht gebleicht werde und ein künstliches Gemisch jener beiden Säuren mit Natron keine Spur Schwefel ausschied. Weiter besprachen die Vff. noch das Verhalten der Pentathionsäurelösung in ätherisch-alkoholischer Lösung gegen Alkalien, wobei unter Schwefelabscheidung Tetrathionsäure gebildet werde. Als neue und beste Methode *Pentathionsäure* zu gewinnen wird die Zersetzung von unterschwefligsaurem Blei durch eine *höchst concentrirte*, noch ungelöstes Jod enthaltende Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure empfohlen, wobei der Process nach der Gleichung $3PbS^2O^3 + 2HJ + 2J^2 = H^2S^5O^6 + 3PbJ^2 + SO^3$ verläuft. SO^3 reagirt weiter: $PbS^2O^3 + SO^3 = PbSO^4 + SO^2 + S$. (Verdünnte Jodlösung liefert Tetrathionsäure). Die erhaltene Säure wurde wiederum mittelst Cyanquecksilber analysirt. Schliesslich stellen die Vff. eine *übersichtliche Tabelle* über das *Verhalten der Di-, Tri-, Tetra- und Pentathionsäure gegen verschiedene Reagentien* auf. Der beschränkte Raum verbietet die Tabelle zu reproduciren, doch seien aus ihr die Unterschiede zwischen Tetra- und Pentathionsäure entnommen. *Kalilauge* gibt mit Tetrasäure keinen Niederschlag, mit Pentasäure sofortige Fällung von Schwefel, welcher sich beim Stehen zum Theil wieder auflöst. *Quecksilberoxydulnitrat*: Tetrasäure: Gelber, nachdunkelnder Niederschlag. Pentasäure: Gelber Niederschlag, welcher beim Stehen mit einem Ueberschuss des Reagens weiss wird. *Ammoniakalische Silberlösung*. Tetrasäure: Selbst beim Erwärmen keine dunkle Färbung. Pentasäure: Sofortige Braunfärbung, beim Erwärmen Schwärzung. *Quecksilberchlorid:* Tetrasäure: Beim Erwärmen weissen Niederschlag. Pentasäure: Beim Erwärmen weisslich gelben Niederschlag.

Analytisches Verfahren zur Untersuchung der *Schwefellaugen* beim Mond'schen Process (K. Jurisch [1])).

Schwefelsäure. Die *Bildung freier Schwefesläure* im Organismus der Gastropoden besonders von Dolium galea beobachtete Richard Maly [2]). Als *Empfindlichkeitsgrenze für die Nachweisung* von Schwefelsäure mittelst Zucker gibt Vf. an, dass $^1/_{10}$ mgr SO^3 noch nachweisbar sei, $^1/_{20}$ aber nicht mehr. Vf. bewies durch direkte Versuche, dass durch Einwirkung der Phosphate bei niederen Temperaturen aus Gyps keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Nur bei Kochhitze lieferten $CaHPO^4$ und Gypswasser freie Schwefelsäure.

Galvanische Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (J. Henrichsen [3])).

Schwefelsäure und Platin. Unter Modification seiner früher publicirten Abhandlungen [4]) kam Scheurer-Kestner [5]) zum Schluss, dass völlig reine conc. Schwefelsäure Platin gar nicht angreift, wie diess mit solcher Säure der Fall ist, welche auch nur Spuren salpetriger Säure enthält. Zusatz von schwefliger Säure zerstört die salpetrige Säure nicht.

Den *Anhydridgehalt rauchender Schwefelsäure* bestimmt man nach F. Becker [6]) einfach durch Titriren der vorsichtig in Wasser gebrachten Säure.

Dieselbe Bestimmung führte Cl. Winkler [7]) mittelst des Picnometers aus und gibt hierzu eine Tabelle.

Ueberschwefelsäure. Berthelot [8]) gab nähere Mittheilung über die von ihm entdeckte Ueberschwefelsäure, deren Lösung er bis zur Concentration von 123 Gramm im Liter erhielt. Diese Lösung enthielt gleichzeitig 375 gr SO^3 und 850 gr. Wasser, und besass also das siebenfache Volum an activem (d. h. die Zusammensetzung SO^3 übertreffendem) Sauerstoff. Dieses Product wurde durch Electrolyse einer etwa auf $SO^4H^2 + 10H^2O$ verdünnten Säure erhalten, welche ein poröses Gefäss erfüllte und aussen umgab. Während von kaltem Wasser durchflossene Kühlschlangen die Flüssigkeit abkühlte, fand die Electrolyse durch zwei dicke Poldrähte aus Platin statt, welche in Glasröhren eingeschmolzen waren und mit 6 bis 9 Bunsen'schen Ele-

1) Chem. Industrie 1880, 159; Dingl. pol. J. **237**, 309.
2) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 205.
3) Pogg. Bbl. **8**, 367.
4) Compt. rend. **81**, 892; **86**, 1082.
5) Compt. rend. **91**, 59.
6) Dingl. pol. J. **238**, 439; Ch. Ztg. **1880**, 600.
7) Chem. Ind. 1880 194; Monit. scient. [3] **10**, 1145.
8) Compt. rend. **90**, 269; Bull. soc. chim. **33**, 242.

menten in Verbindung stand. Es fand eine endosmotische Wanderung der Flüssigkeit statt, so dass die Concentration der Säure in der positiven Zelle wuchs. Enthält die Säure mehr als 4 Mol. Wasser, so entsteht nur Ueberschwefelsäure, bei fortschreitender Concentration tritt dann auch Wasserstoffsuperoxyd auf, welches mit der Ueberschwefelsäure die constante Verbindung $S^2O^7 \cdot 2H^2O^2$ zu bilden scheint, welche bei einem bestimmten Concentrationsgrad auftritt; bei weiterer Concentration verschwindet das Wasserstoffsuperoxyd wieder. Jene Verbindung wird in der That durch Electrolyse selbst weiter zersetzt und geht fast ganz in Ueberschwefelsäure über, wenn ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat zugefügt wird. Sich selbst überlassen zersetzt sich die Ueberschwefelsäure nach und nach vollständig. Die Zersetung der concentrirten Lösung erfolgt rascher als diejenige einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung. Durch Schütteln der Flüssigkeit wird die Sauerstoffentwicklung beschleunigt; ebenso wirkt Erwärmung, doch nicht sehr intensiv, so dass eine Lösung während einer Minute auf 50° erwärmt werden konnte, ohne dass sich der Titer der Lösung an überschüssigem Sauerstoff änderte. Concentrirte Säure zersetzt sich rasch und enthielt nach 9 Tagen nur noch Spuren von Ueberschwefelsäure, während bei einer 20fach verdünnteren der Sauerstofftiter nur von 0,098 gr O auf 0,090 gr sank. Bei der langsamen Zersetzung der Ueberschwefelsäure bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, während der Gehalt an activem Sauerstoff sich erniedrigt.

Selen. Ueber Dampfdichte von *Selen* und *Tellur*. (H. Sainte-Claire Deville und Troost[1]).

Selen und Wasserstoff. Selen verbindet sich nach R. Januario[2]) erst bei 350° mit *Wasserstoff;* beim Siedepunkt wird die Bildung von Selenwasserstoff beträchtlicher.

A. Etard und H. Moissan[3]) kündigten eine neue Darstellungsweise von *Selenwasserstoff, Brom-* und *Jodwasserstoff* an, welche auf der Einwirkung von Selen resp. Brom oder Jod auf hoch erhitzte Kohlenwasserstoffe beruht. Insbesondere verwenden sie *Colophen* einen aus Terpentinöl durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure darstellbaren Kohlenwasserstoff.

Selenige Säure. Constitution. Während aus Derivaten der schwefligen Säure die isomeren Aether $SO{OC^2H^5 \atop OC^2H^5}$ und $C^2H^5SO^2OC^2H^5$

1) Compt. rend. **91**, 83.
2) Gaz. ch. it. **10**, 46.
3) Bull. soc. chim. **34**, 69, 129.

erhalten werden, geben die entsprechenden Selenverbindungen nach A. Michaelis und B. Landmann[1]) *identische Aether*, wesshalb die selenige Säure eine Dihydroxylsäure $SeO\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ und verschieden von der schwefligen Säure HSO^2OH constituirt ist. Auch das *Aethoxylselenchlorid* $SeO\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OC^2H^5}$ konnte (aus Alkohol und Selenylchlorid) dargestellt werden.

Tellur. W. L. Wills[2]) bestimmte das *Atomgewicht des Tellurs* neuerdings sowohl durch Oxydation desselben durch Salpetersäure und Reduciren der entstandenen Tellursäure durch Erhitzen auf 350° zu Tellurdioxyd, als auch durch Oxydation zu Dioxyd mittelst Königswasser und durch Bestimmung des Broms im Tellurkaliumbromid K^2TeBr^6. Die erste Methode lieferte als Te = 127,78, die zweite Te = 127,99 und die dritte Te = 126,83. Es folgt hieraus, dass das Atomgewicht des Tellurs nicht zwischen dem des Jods und Antimons liegt und also im Mendelejeff'schen System künftig *hinter das Jod* einzureihen ist.

Tellurmineralien und gediegen Tellur aus Boulder (Colorado) G. Rolland[3]).

Stickstoff. Tabelle über das *Gewicht eines Cubiccentimeters Stickstoff* bei niederen Barometerständen 705—720 mm zwischen 5 und 250 C. Eugen Trachsel[4]).

Für die *Bestimmung des Stickstoffs* in organischen Verbindungen durch Verbrennung der Substanz in einer Verbrennungsröhre und Auffangen des Gases gaben S. W. Johnson und E. H. Jenkins[5]) einen Apparat an.

Zur *Luftuntersuchung* auf Bacterien leiteten F. Cohn und Miflet[6]) dieselbe durch Malz- oder Fleischextractlösungen, liessen die Flüssigkeit 3 Tage bei 30° stehen und prüften mit dem Mikroscop. Besonders reich an Bacterienkeimen war die Cloakenluft.

Ammoniak. Ueber die Schwankungen im *Ammoniakgehalt der Luft* und des meteorischen Wassers (Albert Levy[7])).

Ueber den *Ammoniakgehalt der Pflanzen* und des *Muskelfleisches* (H. Pellet[8])).

Die *Bildung von Ammoniak* beim Durchschlagen electrischer

---

1) Berl. Ber. 13, 656.
2) Ann. Ch. 204, 242.
3) Groth. Z. 4, 629.
4) Z. anal. Ch. 19, 48.
5) Amer. Ch. J. 2, 27.
6) Dingl. pol. J. 237, 172.
7) Compt. rend. 91, 94.
8) Compt. rend. 90, 876, 927.

Funken durch ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure ist nach Berthelot [1]) schon lange bekannt, doch kennt man den Namen des Autors nicht.

Die *Bildungswärme des Ammoniaks* und verschiedener Ammoniumsalze, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und mehrerer Nitrate, des Nitrobenzols, Nitroglycerins etc. untersuchte Berthelot [2]).

Darstellung von Ammoniak. J. P. Rickmann's [3]) Apparat zur Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Ueberleiten von 5 Vol. Luft mit 12 Vol. Dampf über Kokes, welche auf 550—800° erhitzt sind, ist in Dingl. pol. J. **236**, 47 mit Zeichnung beschrieben. Nach einem anderen Verfahren soll nur Luft über ein Gemenge von kohlenstoffhaltigen Substanzen und Alkalien oder alkalischen Erden auf 1000° erhitzt geleitet werden, worauf auf 550° abgekühlt und nun Dampf eingeführt werden soll.

Da es bei dem Verfahren von Rickmann und Thompson [4]) Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und nascirendem Wasserstoff (aus Dampf und Steinkohle) zu erzeugen, sehr schwierig ist, die richtige Temperatur einzuhalten, so fügen die Vff. dem Steinkohlenstaub 5—8 % Kochsalz zu, welches bei Glühhitze vom nascirenden Ammoniak zerlegt wird und *Salmiak* als Sublimat liefert.

Zur Gewinnung von Ammoniak empfiehlt Edm. Geissenberger's [5]) Patent die beim Glühen von Bariumnitrat oder anderer Nitrate oder Nitrite entweichenden Dämpfe mit Wasserdampf in eine Kohle enthaltende erhitzte Retorte zu leiten, wobei durch den nascirenden Wasserstoff *Ammoniak* gebildet wird. Auch kann man Nitrat, Potasche und Kohle zusammen in einer Retorte zersetzen, wobei Kaliumbicarbonat (? Ref.) zurückbleibt. Um den zurückbleibenden Baryt wieder in Nitrat zu verwandeln, soll Luft und Sauerstoff zugeleitet werden und die Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff durch Electricität bewirkt werden. Auch durch den electrischen Funken kann ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff (aus Kohle und Wasserdampf dargestellt) zu Ammoniak vereinigt werden.

Zur Absorption des Ammoniaks, welches bei *Ammoniakbestimmungen* durch Kochen alkalischer Lösungen ausgetrieben wird,

---

1) Ann. chim. phys. [5] **21**, 385.
2) Bull. soc. chim. **33**, 505, 509.
3) Dingl. pol. J. **236**, 47.
4) Arch. Pharm. [3], **17**, 398 aus Druggist's circular and chemical gazette, 1880, 116.
5) Monit. scient. [3] **10**, 796.

gab F. A. Gooch[1]) einen kleinen Apparat an, in welchem ein Bunsen'sches Kautschukventil benützt wird.

Zur *Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser* construirte W. Foster[2]) einen Apparat, welcher auf der Messung des mittelst unterbromigsaurem Natrium entwickelten Stickstoffs beruht.

Die *Bildungsweisen des Ammoniumnitrits* aus feuchter Luft etc. und die bei der Ozonisation der Luft durch Phosphor entstehenden Nebenproducte, unterwarf Albert R. Leeds[3]) einer näheren Prüfung, da die früheren Beobachter widersprechende Angaben machten. Vf. bestimmte dabei das Gewicht des oxydirten Phosphors, die Menge der Nitrite und Nitrat durch Reduction, die salpetrige Säure allein, die phosphorige und die Phosphorsäure, der angewandten Luft und des erhaltenen Ozons und des Wasserstoffsuperoxyds unter verschiedenen Vorsichtsmassregeln. Als Hauptnebenproduct entsteht nicht wie allgemein angenommen wird phosphorige Säure, sondern *Phosphorsäure*. Erstere wird durch das nascirende Ozon wohl weiter oxydirt. Die auftretenden Nebel sind nach des Vf.'s Ansicht Phosphorsäureanhydrid und nicht Ammoniumnitrit, welches am Schlusse der Operation gar nicht gefunden wurde.

Dimethylamin. Das Verhalten einer wässrigen Lösung von *Dimethylamin* zu vielen *Metallsalzlösungen* beschrieb Camille Vincent[4]) in qualitativer Hinsicht.

Hydroxylamin. Da nach den für Hydroxylamin von Lossen, Ludwig und Hein angegebenen Darstellungsmethoden durch Reduction von Salpetersäureäther, Nitraten etc. mittelst Zinn und Salzsäure in Folge zu weit gegangener Reduction viel Ammoniak entsteht, so fand Oscar von Dumreicher[5]) es zweckmässiger, fertiges Zinnchlorür zu verwenden und also die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs zu umgehen. Vf. fand, dass Stickoxydul durch Zinnchlorür auch bei 100° nicht reducirt wird, wohl aber Stickoxyd, welches von salzsaurer Zinnchlorürlösung reichlich absorbirt wird. Auffallender Weise blieb ein Theil des Gases trotz überschüssiger Zinnlösung bei gewöhnlicher Temperatur unabsorbirt; bei 100° fand völlige Absorption statt, aber es entstand alsdann nur Ammoniak. Salzsaures Hydroxylamin wird durch Zinnchlorür bei 100° völlig zu Salmiak reducirt. Die Ausbeute an Hydroxylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere als bei der Reduction des

1) Amer. Ch. J. **1**, 450.
2) Dingl. pol. J. **236**, 486.
3) Ann. Ch. **200**, 286.
4) Bull. soc. chim. **33**, 156.
5) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 724; Wien. Anz. 1880, 161; Wörtl. Reprod. C.Bl. II, 682, 697, 715.

Stickoxyds mit Zinn und Salzsäure. Nitrite z. B. $NaNO^2$ und salzsaure Zinnchlorürlösung (beide stark verdünnt) geben sofort *Stickoxydulentwicklung* (Vorlesungsversuch). Das Gas ist frei von Stickstoff. Vf. analysirte dasselbe durch Verpuffung mit Wasserstoff im Eudiometer und bestimmte die *Dichte des Gases* nach der Bunsenschen Methode unter Anwendung eines besonderen Thermostaten bei 10°, 30°, 50° und 100°. Die Dichte war bei 10°: 1,52638 und sank bei steigender Temperatur, so dass sie erst bei 100° 1,52336 wird und so die theoretische Dichte 1,52327 fast erreicht. Das Gas war aus Ammoniumnitrat im Bade von Wood'schem Metall ohne Spur von Nebelbildung entwickelt.

Salpetersäure oder Salpeterlösung ergaben mit Zinnchlorür keine günstige Ausbeute an Hydroxylamin. *Salpetersäureäthyläther* mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und so viel Alkohol vermischt, dass eine homogene Lösung entsteht, gab beim Erwärmen bis eine Flüssigkeitsprobe mit H^2S nur noch gelbes Zinnsulfid fällte, bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Hydroxylamin und höchstens Spuren von Ammoniak. Die Flüssigkeit wird zur weiteren Verarbeitung durch Abdestilliren vom Weingeist befreit und dann aus ihr das Zinn mit Schwefelwasserstoff oder Bleicarbonat (Bertoni, Berl. Ber. **13**, 206) ausgefällt. Die beim Eindampfen des Filtrats erhaltenen Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisiren chem. reines Hydroxylaminchlorhydrat. Die Reduction der Salpetersäure resp. der Nitrate durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu Ammoniak empfiehlt Vf. zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure, indem auf je 1 gr der zu erwartenden Salpetersäure 16 gr Zinn in 60 gr 40procentiger Salzsäure gelöst angewandt werden. Die Salpetersäurelösung soll möglichst concentrirt sein und es wird eine Stunde gelinde gekocht, dann mit Kali das Ammoniak ausgetrieben und bestimmt.

Bleikammerkrystalle wollen Ch. Girard und Pabst [1]) zur Desinfection der Abtrittsgruben anwenden. Ferner besprachen die Vff. das Verhalten jener Verbindung zu organischen Stoffen und die bereits erwähnte [2]) Darstellung von *Nitrosylchlorid* mittelst Kochsalz und Nitrosylsulfat.

Salpetrige Säure. Nach R. Böttger [3]) bildet sich salpetrige Säure nicht nur beim Durchschlagen electrischer Funken durch trockene, sondern auch durch feuchte Luft. Das zum Absperren

1) Bull. soc. chim. **34**, 627; Compt. rend. **91**, 570.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 36.

3) Pol. Notizbl. 1879, Nr. 21.

der Luft dienende Wasser gibt mit Metaphenylendiamin intensive Reaction.

Bestimmung von Nitraten. J. de Mollins [1]) reducirt Nitrate oder Nitrite durch Glühen mit Schwefelblumen und Kalkhydrat im Verbrennungsrohr und bestimmt das gebildete Ammoniak. E. A. Grete hatte xanthogensaures Kalium angewandt. J. de M. empfiehlt jene Reaction sowohl als Vorlesungsversuch, wie für die technische Gewinnung des Ammoniaks.

Die *Bestimmung der Salpetersäure* als Stickoxyd unter Anwendung von Eisenoxydulsalz behandelte Robert Warington [2]) in eingehender Weise und gab auch eine Modification des üblichen Apparates an.

Nitrate im Thee. Die in verschiedenen Theesorten und in Kaffe enthaltenen Nitrate bestimmte Isidor Bing [3]).

Das *Salpetersäureferment*, welches Schlösing und Müntz [4]) in den Salpeterplantagen fanden, scheint ihnen identisch mit den von Pasteur als Bacterienkeime beschriebenen »corpuscules brillants«, welche rundliche, dem Essigferment ähnliche Körperchen bilden, die sich durch Knospung vermehren.

Zur *Prüfung der Salpetersäure auf Jod* oder Jodsäure fügt man nach H. Hager [5]) schweflige Säure oder Natriumsulfit, dann überschüssiges Ammoniak und einen Tropfen Silbernitrat zu. Eintretende Trübung oder Fällung beweist die Bildung von Jodsilber.

Bezüglich einer zwischen Mactear [6]) und G. Lunge [7]) stattgehabten Discussion über die Controle der *Salpetersäureverluste* bei der Schwefelsäurefabrikation müssen wir auf die Originalaufsätze verweisen. Die Einwürfe M.'s gegen L.'s Bestimmungsweise sind von Letzterem als grösstentheils auf Missverständnissen beruhend, zurückgewiesen worden.

Die *Gase*, welche bei der unter Atmosphärendruck stattfindenden *Explosion von Nitroglycerin* und verschieden präparirter *Schiessbaumwolle* entwickelt werden, haben Sarrau und Vieille [8]) analysirt. Das Auftreten grosser Mengen von Untersalpetersäure und Kohlenoxyd ist charakteristisch für die bei so niederem Druck verlaufende Reaction.

1) Arch. sc. ph. nat. [3], **3**, 184; Ch. Ztg. 1880, 718.
2) Ch. Soc. J. 1880, 468.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 348.
4) Arch. Pharm. [3], **16**, 218.
5) Arch. Pharm. [3], **16**, 292.
6) Ch. News **41**, 16, 43, 52, 67.
7) ib. **41**, 78. S. auch Dingl. pol. J. **235**, 461.
8) Compt. rend. **90**, 1058, 1112.

In einer anderen Abhandlung werden die bei Explosion in geschlossenen Gefässen erlangten Resultate besprochen.

Königswasser. Heinrich Goldschmidt[1]) wies durch Versuche nach, dass unter den Destillationsproducten des Königswassers keine Chloruntersalpetersäure $NOCl^2$ enthalten ist und dass der von Gay-Lussac beschriebene Körper ein Gemenge von Nitrosylchlorid und freiem Chlor ist.

Schwefelstickstoff. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelstickstoff in Chloroform erhielt Eug. Demarçay[2]) braune Krystalle der Verbindung SNCl, während vorübergehend der Körper $(SN)^3Cl$ in Form kupferrother Nadeln gebildet wird. Die von Fordos und Gélis beschriebenen Verbindungen $SCl^2 \cdot NS$; $SCl^2 \cdot 2NS$ und $SCl^2 \cdot 3NS$ betrachtet Vf. als Derivate der von ihm beobachteten Körper.

Bei Einwirkung von viel Chlorschwefel auf *Schwefelstickstoff* entsteht ein bräunlicher Krystallniederschlag von der Zusammensetzung S^4N^3Cl. Das Reactionsproduct lieferte mit concentrirter Salpetersäure behandelt gelbe Krystalle der Verbindung $S^4N^3NO^3$, welche beim Erhitzen explodirt. Mit conc. Schwefelsäure liefert obiges Chlorür das Sulfat $S^4N^3SO^4H$. Vf. schliesst aus diesen Reactionen, dass das Radical S^4N^3 die Rolle eines Metalls spielt und vielleicht als $(N{\equiv}S)^3{\equiv}S-$, analog dem Trimethylsulfin $(CH^3)^3{\equiv}S-$ constituirt ist. Jene Verbindungen nennt Vf. daher Chlorid, Nitrat und Bisulfat des *Thiotrithiazyl's* (Thiazyl=SN).

Phosphor. *Gewinnung.* Die längst bekannte Methode der Phosphorgewinnung aus Phosphaten, Kohle und Quarz hat sich J. P. Serve[3]) patentiren lassen.

Phosphorvergiftung. Die Nachweisung des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparat gelang Ludwig Medicus[4]) noch an einem nicht verscharrten Huhn am 23ten Tage nach dem Tode.

F. Selmi[5]) Posci und Stroppo[6]) machten darauf aufmerksam, dass bei Phosphorvergiftungen im Harn Phosphor auftrete und dieser desshalb als wichtiges Untersuchungsobject zu betrachten sei. Selmi[7]) discutirte auch die Methoden von Scherer, und Mitscherlich zur Auffindung des Phosphors.

Verbrennungsproduct. Die bekanntlich nur geringe Wärme

1) Ann. Ch. **205**, 372; Wien. Anz. 1879, 173.
2) Compt. rend. **91**, 854, 1066.
3) Dingl. pol. J. **237**, 415; Monit. scient. [3] **10**, 794.
4) Z. anal. Ch. **19**, 164.
5) Arch. Pharm. [3], **17**, 253.
6) Arch. Pharm. [3], **16**, 311; Med. chirurg. Rundschau **20**, 853.
7) Gaz. ch. it. **10**, 437.

producirende Flamme stark mit Kohlensäure verdünnten Phosphordampfes liefert nach Hans Schulze[1]) keine P^2O^5 sondern P^2O^3, da beim Durchleiten der Verbrennungsgase durch Silberlösung sich Silber ausscheidet.

Phosphor und Schwefelkohlenstoff. Flaschen, welche 5—6 Jahre alte Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff enthielten, explodirten nach Procter[2]) unter Flammenerscheinung und weissem Rauch, als sie gegen die Wand geworfen wurden. Da eine frische Lösung sich nicht bei dieser Behandlung entzündet, so muss eine freiwillig entzündbare Verbindung beim Aufbewahren entstanden sein.

Phosphorwasserstoff. In Luft, welche nur 1 Proc. Phosphorwasserstoff enthält, sterben Ratten; solche mit 2 Proc. tödtet Kaninchen in einer halben Stunde (B. Henderson[3])).

Phosphoniumchlorid. Lemoine[4]) beschrieb einen Apparat, welcher die Vereinigung von Phosphorwasserstoff mit Chlorwasserstoff unter einem Quecksilberdruck von 2 Atm. und Abkühlung durch flüssige schweflige Säure zu demonstriren erlaubt.

Phosphorjodochlorid. Jod löst sich nach Charles G. Moot[5]) in Phosphortrichlorid zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche an feuchter Luft eine gelbrothe Substanz absetzt. Nimmt man wenig Phosphorchlorür und viel Jod, so erstarrt das Product nach einigen Tagen an der feuchten Luft völlig und liefert beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff rothe, sechsseitige Krystalle von *Phosphorchlorürjodid*, welches die Formel PCl^3J besitzen soll und sich mit Wasser in phosphorige Säure, Chlor- und Jodwasserstoff und einen gelbrothen Körper zersetze.

Phosphoroxychlorid und Metalle; Phosphoroxyd. Die Einwirkung vieler Metalle und einiger Metalloïde auf Phosphoroxychlorid studirten B. Reinitzer und H. Goldschmidt, um zu prüfen, ob vielleicht der Formel $Cl^2\overset{III}{P}{-}O{-}Cl$ entsprechend ein Chloratom leichter abgegeben werde. *Kalium* und *Natrium* wirken bei 100° nicht auf $POCl^3$. Bei 180° im zugeschmolzenen Rohr erzeugte Kalium Explosion. Moleculares *Silber* lieferte bei 250° im zugeschmolzenen Rohr Phosphortrichlorid, Chlorsilber, orthophosphorsaures Silber, Phosphorsäure-Anhydrid und Pyrophosphorylchlorid. Bei längerem Erhitzen wurden dieselben Producte gefunden, nur die Phosphate fehlten. *Kupfer* in Pulverform reagirte zwischen 150° und 200°

1) J. pr. Ch. [2] **22**, 124.
2) Arch. Pharm. [3], **17**, 140.
3) Ch. Ztg. 1880, 278.
4) Bull. soc. chim. **33**, 193.
5) Berl. Ber. **13**, 2029.

unter Bildung von Kupferchlorür und Kupferphosphid Cu^3P^2 oder Cu^6P^2. *Quecksilber* lieferte Quecksilberchlorür und -chlorid, Quecksilberphosphat und rothes -phosphid. *Zink* wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°; es entsteht Zinkchlorid, metaphosphorsaures Zink und ein rother Körper, welcher die Eigenschaften des von Leverrier s. Z. beschriebenen *Phosphoroxyds* P^4O besitzt und auch wie die Analyse der so erhaltenen und der nach Leverrier's Angabe (durch langsame Oxydation einer Lösung von Phosphor in PCl^3) dargestellten Substanz ergab wirklich der Formel P^4O entsprechend zusammengesetzt ist. Schrötter [1]) hatte seine Angabe, die sog. Phosphoroxyde seien nur Gemische von amorphem Phosphor mit phosphoriger Säure, nicht näher begründet, trotzdem war sie die herrschende geworden. *Magnesium* und *Aluminium* verhielten sich gegen $POCl^3$ dem Zink analog. *Phosphor* lieferte bei 250° ein scharlachrothes Phosphoroxyd P^4O, welches aber nicht die reducirenden Eigenschaften des früher erwähnten P^4O besitzt. Es scheinen also zwei P^4O, ebenso wie zwei P^4S zu existiren. Ferner entstand PCl^3, $P^2O^3Cl^4$ und sehr wenig P^2O^5. *Arsen* wurde von $POCl^3$ bei 250° völlig gelöst. Es bilden sich PCl^3, $AsCl^3$ P^2O^5 und $P^2O^3Cl^4$.

Die untersuchten Elemente entzogen dem $POCl^3$ also entweder den Sauerstoff unter Bildung von PCl^3 oder das Chlor unter Bildung von P^4O. Eine Verschiedenheit in der Bindung der Chloratome konnte nicht wahrgenommen werden.

Phosphoniumjodid und Schwefelkohlenstoff. Phosphoniumjodid, wirkt nach Hans Jahn [2]) bei 120—140° in zugeschmolzener Röhre auf Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer rothen krystallinischen Masse ein, wobei starker Gasdruck im Rohre beobachtet wurde. Das über Kalilauge aufgesammelte Gas wurde durch Kautschukschnitzel und Chromsäure von Schwefelkohlenstoffdampf und Phosphorwasserstoff befreit und erwies sich grösstentheils als *Grubengas*.

Der Process verläuft also nach der Gleichung $CS^2 + H^8 = CH^4 + 2H^2S$. Aethylen entstand nicht.

Aus der rothen Flüssigkeit, welche in den Röhren enthalten war, schieden sich beim Verdunsten rothe Krystallnadeln aus, die neben 1,44 resp. 1,63 % S, den Phosphor und das Jod im Verhältniss des Bijodids, PJ^2, enthalten.

Baeyer hatte bei ähnlichen Reductionen des Phosphonium-

1) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 413; Berl. Ber. **13**, 845.

2) Wien. Anz. 1879, 293; Wien. Monatsh. 1880, **1**, 75; Berl. Ber. **13**, 127, 614.

jodids den rothen Nadeln die Formel PJ gegeben. Doch gehört der Schwefel zu der Verbindung. Wasser scheidet einen voluminösen weissen, sehr zersetzlichen Körper ab, für welchen die Analyse die Zusammensetzung $C^5S^7P^6H^6O^{12}$ ergab. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt zersetzt sich dieser nach der Gleichung $C^5S^7P^6H^6O^{12} + 6H^2O = 7H^2S + 5CO^2 + 4HPO^2 + 2P$. Das Verhältniss P:O ist constant 1:2, so dass für die Zersetzung des Phosphoniumjodids die Gleichung $2H^4PJ = H^3P + PJ^2 + H^5$ anzunehmen sein wird.

Weisser Phosphor absorbirt *Jodwasserstoff* und liefert röthliches Bijodür und ein Sublimat von Phosphoniumjodid, $5P + 8HJ = 2PH^4J + 3PJ^2$. Auch mit concentrirter *wässriger* Jodwasserstoffsäure werden dieselben Producte erhalten; dass die Körper nicht sofort vom Wasser dabei angegriffen werden, hat seinen Grund darin, dass beide Producte in mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure selbst stabil bleiben. *Bromwasserstoffsäure* reagirt nicht in gleicher Weise auf Phosphor. Alb. Damoiseau [1]).

Schwefelphosphor. Eine eingehende Untersuchung des flüssigen Schwefelphosphors lieferte Hans Schulze [2]). Die von Wicke beobachtete Thatsache, dass Schwefel und Phosphor sich bei ihrer Berührung schon in der Kälte zusammenschmelzen, wurde bestätigt und dabei gefunden, dass nur die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modification des Schwefels und Phosphors sich so verhalten. Dabei tritt keine Temperaturerhöhung ein wie bei der Bildung der festen Sulfide des Phosphors. Die von Berzelius beschriebenen Sulfide P^4S und P^2S hält Vf. nicht für chemische Individuen. Wasserstoffgas oder Kohlensäure nehmen schon weit unter dem Siedepunkt des Phosphors beträchtliche Mengen desselben fort, wobei schliesslich oft unter Explosion ein fester Schwefelphosphor hinterbleibt. Ebenso wie Schwefel und Phosphor aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff durch Petroleumäther, Chloroform etc. an der Berührungsschichte der Flüssigkeiten abgeschieden wird (Schwefel in Krystallen), so konnte auch durch successives Behandeln des gelösten flüssigen Schwefelphosphors (P^4S) mit verschiedenen Lösungsmitteln fast sämmtlicher Schwefel abgeschieden werden. Auch aus Kaliumpolysulfid und Wasserstoffsupersulfid entsteht nur Schwefelphosphor von variabler Zusammensetzung.

Nach allen Reactionen sind die flüssigen Schwefelphosphore weder chemische Verbindungen noch mechanische Mischungen, sondern sie reihen sich der grossen Zahl der Stoffgruppirungen an, die

1) Compt. rend. **91**, 883. 2) J. pr. Ch. [2] **22**, 43.

ihr Entstehen molecularen Kräften verdanken, ohne dass sie Molecülverbindungen im Sinne neuerer Anschauung sind. Vf. nennt solche *Stoffgruppirungen »mechanische Verbindungen«* und führt als vollkommenes Analogon für die Bildung der flüssigen Schwefelphosphore die Verflüssigung sich berührender fester Körper wie Eis und wasserlösliche Salze an.

Hypophosphite. R. Rother [1]) untersuchte das Verhalten einiger *Hypophosphite.* Ferrihypophosphit kommt in verschiedenen Modificationen vor; die krystallinische ist in Lösung von unterphosphoriger Säure unlöslich und scheidet sich daher als Syrup aus. Schweflige Säure reducirt zu Ferroverbindung, gleichzeitig tritt weitere Zersetzung ein, da unterphosphorige Säure auf schweflige Säure in der Art wirkt, dass phosphorige Säure und Schwefelsäure gebildet und Schwefel abgeschieden wird. *Calciumhypophosphit* und *Natriumsulfitlösung* geben einen Niederschlag von Calciumsulfit, welcher bei Zusatz von Salzsäure zu einer dunkelgelben, sich bald zersetzenden Flüssigkeit gelöst wird. Diese sei durch die vorübergehende Bildung von unterschwefliger Säure bedingt.

Phosphorsäure. Darstellung von Phosphorsäure im Grossen aus natürlichen Phosphaten (Albert Colson [2])).

Ueber die *Verbindungsweise der Phosphorsäure* in der Nervensubstanz (Phosphorglycerinsäure und Oleophosphorsäure) gab Jolly [3]) einige Mittheilungen, welche sich auf die Analyse der Aschen von Gehirn und Rückenmark beziehen.

Bestimmung der Phosphorsäure. Ueber das zweckmässigste Verfahren bei Phosphorsäurebestimmungen (als Magnesiumpyrophosphat) gab F. A. Gooch [4]) speciellere Vorschrift, welche auch insbesondere bei den Analysen von Phosphorwolfromaten und -molybdaten in Anwendung kam.

Genaue Vorschrift zur gewichtsanalytischen Phosphorsäurebestimmung gaben B. Peitzsch, W. Rohn und Paul Wagner [5]).

Für die Bestimmung des Phosphors (und des Siliciums) in *Eisen und Stahl* beschrieb Alex. E. Haswell [6]) eine Methode, welche auf der vollkommenen Fällbarkeit der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat in einer stark salpetersauren Kupfernitratlösung beruht.

Ueber Bestimmung der *assimilirbaren* Phosphorsäure gab Brunner [7]) detaillirte Vorschrift und Carl Ferd. Meyer [8]) besprach

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 145.
2) Bull. soc. chim. **33**, 563.
3) Arch. Pharm. [3], **16**, 467.
4) Amer. Ch. J. **1**, 391.
5) Z. anal. Ch. **19**, 444.
6) Dingl. pol. J. **237**, 314.
7) Z. anal. Ch. **19**, 141.
8) Z. anal. Ch. **19**, 145.

das Zurückgehen der Phosphorsäure und machte einige vorläufige Versuche zur Trennung der Ortho- und Pyrophosphorsäure. Carl Mohr [1]) gab ein Verfahren an, welches auch bei Gegenwart von Eisen die Phosphorsäure mit Uran zu titriren erlaubt.

S. W. Johnson und E. H. Jenkins [2]) fanden, dass Ammonium-Magnesiumphosphat völlig unlöslich in einem grossen Ueberschuss von Ammoniumtartrat, aber löslich in überschüssigem Ammoniumcitrat ist, so dass alle Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure, welche auf Anwendung von Citronensäure beruhen, falsch sind. Auch in eisen- und thonerdehaltigen Lösungen, welche ungenügend Tartrat enthalten ist der Niederschlag sehr löslich.

Bei Zusatz von viel Ammoniumtartrat ist die Bestimmung ebenso genau und viel kürzer und bequemer als die Molybdänmethode.

Zurückgehen der Phosphorsäure. Carl Ferd. Meyer [3]) corrigirt seine früheren Schlüsse dahin, dass durch die Umsetzung von Eisenoxydsulfat mit einbasischem Calciumphosphat ein saures Phosphat entsteht, durch dessen Einwirkung auf dreibasisches Calciumphosphat nahezu ein Drittel der löslichen Phosphorsäure unlöslich wird. Hierdurch erkläre sich das Zurückgehen der eisen- und thonerdehaltigen Superphosphate, unbeschadet anderer Reactionen.

Bei Gegenwart von *Gyps* geht nach Colson [4]) in den Phosphaten eine beträchtliche Menge lösliche Phosphorsäure in den unlöslichen Zustand zurück. A. Millot erinnert daran, dass man diese Wirkung früher der Bildung von Eisenphosphat zuschrieb und brachte in einer weiteren Mittheilung den Nachweis, dass bei sesquioxydfreiem Material bei genügender Säure kein Rückgang erfolgt, und Eisensesquihydroxyd direct mit Phosphorsäure oder saurem Calciumphosphat ein, in Ammoniumcitrat unlösliches, Eisenphosphat bildet, selbst in stark saurer Flüssigkeit. Colson glaubt, dass die Dauer der Einwirkung wesentlich sei.

Die *Phosphate des Eisens und Aluminiums* zersetzen nach Kostitscheff [5]) Calciumcarbonat bei Gegenwart von Wasser unter Kohlensäureentbindung, was Vf. mit der Annahme zu erklären sucht, dass durch das Wasser zunächst aus den Phosphaten Phosphorsäure abgeschieden würde, welche dann die Kohlensäure austreibt. Bei langer Versuchsdauer soll alle Phosphorsäure an Calcium gebunden werden können.

---

1) Z. anal. Ch. **19**, 150.
2) Amer. Ch. J. **1**, 84.
3) Z. anal. Ch. **19**, 309.
4) Bull. soc. chim. **33**, 98, 146, 153, 193.
5) Berl. Ber. **18**, 2402.

Phosphorgehalt der Gesteine. G. Lechartier [1]).

Phosphate und *Borophosphate* des Magnesiums und Calciums aus dem Guano von Mejillones beschrieb Domeyko [2]).

Versuche über die *Zersetzung des Phosphorits durch Torf* bei Gegenwart verschiedener Salze. (Gustavson und Beletzky [3])).

Kostitscheff [4]) besprach die Bindungsformen in welchen die Phosphorsäure sich im Boden vorfindet.

Das Vorkommen von *Phosphaten im Urin* der Kühe bei bestimmter Nahrung besprach L. Chevron [5]).

Arsen. Die *Prüfung von Salzsäure auf Arsen* durch Auftropfen auf Stanniol, wobei eine braune Färbung entsteht, besprach H. Hager [6]). $^1/_{20000}$ Arsen sei noch nachweisbar nach dieser Methode.

Zur *Aufschliessung arsen- und antimonhaltiger Verbindungen* ist nach Ed. Donath [7]) das durch Schmelzen entwässerte Natriumhyposulfit dem sonst gebräuchlichen Soda-Schwefelgemenge vorzuziehen.

Zur Befreiung der Schwefelsäure von As, destillirt F. Selmi (Berl. Ber. **13**, 206) die verdünnte Säure mit $PbCl^2$. $AsCl^3$ destillirt ab. Darauf lässt sich auch der Nachweis von Spuren As in der Schwefelsäure gründen.

Die *Unterscheidungsmerkmale der Arsen- von Antimonflecken* bei forensischen Untersuchungen wurden in Americ. Journ. of Pharmacy 1880, 193 näher besprochen [8]) und dabei besonders betont, dass das Auftreten octaedrischer Krystalle im Sublimat nicht die Anwesenheit von Arsenik beweise, da Antimonoxyd unter Umständen ebenso auftreten könne.

Die qualitative und quantitative *Bestimmung des Arsens und Antimons* bei gerichtlichen Untersuchungen behandelte E. Reichardt [9]) in einer ausführlicheren Mittheilung, welche zunächst die Schwächen der seitherigen Methoden erwähnt und hierauf zum qualitativen Nachweis das Einleiten des erzeugten Arsen- resp. Antimonwasserstoffs in *stark salpetersaure* Silberlösung empfiehlt. Diese Methode sei nicht weniger genau und weit sicherer wie die Marsh'sche Probe. Zur Bestimmung des Arsens wird die Silberflüssigkeit sammt Niederschlag mit Bromwasser (zu dessen Handhabung Vf. die Röhren der Spritzflasche mit Glashähnen versieht) oxydirt; dann fügt man

1) Compt. rend. **91**, 820.
2) Compt. rend. **90**, 544.
3) Berl. Ber. **13**, 2404; Bull. soc. chim. **34**, 348.
4) Bull. soc. chim. **34**, 341.
5) Bull. Acad. Belg. **50**, 98, (81).
6) C.Bl. 1880, 373.
7) Z. anal. Ch. **19**, 23.
8) Arch. Pharm. [3], **17**, 380.
9) Arch. Pharm. [3], **17**, 1, 291.

Ammoniak und Magnesiamischung zu, welche die Arsensäure niederschlägt, während die Antimonsäure gelöst bleibt. Der Arsensäureniederschlag wird nach dem Glühen als $Mg^2As^2O^7$ gewogen, welche Verbindung beim Glühen mit Cyankalium in unten geschlossenem Röhrchen einen als Belegstück dienenden Arsenspiegel liefert, aber auch im Marsh'schen Apparat direct einen Spiegel gibt.

Um die von Schneider und Fyfe empfohlene Abscheidung des Arsens bei toxikologischen Untersuchungen auch für die Scheidung und Bestimmung des Arsens brauchbar zu machen, reducirt Emil Fischer [1]) die im Gang der Analyse erhaltene, von Salpetersäure freie Arsensäure durch Destillation mit Eisenchlorür und Salzsäure, wobei die übrigen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe incl. Sb und Sn zurückbleiben. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit Jodlösung titrirt. Die Destillation ist ev. öfter zu wiederholen. Bez. der Einzelheiten des Verfahrens muss auf die Quelle verwiesen werden.

Die *Extraction des Arsens bei toxikologischen Untersuchungen* nach Gauthier's Methode, die Marsh'sche Probe und den Einfluss organischer Stoffe auf die Arsennachweisung besprachen R. H. Chittenden und H. H. Donaldson [2]).

Nach E. Ludwig's [3]) Beobachtung sammelt sich bei acuten Arsenikvergiftungen das Arsen am meisten in der Leber, dann auch in der Niere an; in Knochen und Gehirn ist nur sehr wenig enthalten. Bei chronischen, nicht tödlichen Vergiftungen bleibt, wenn die Einnahme des Giftes sistirt wird, das Arsen am längsten in der Leber. Diese Resultate widersprechen direct den Angaben Scolosuboff's, der im Gehirn am meisten Arsen gefunden hatte.

S. W. Johnson und R. H. Chittenden [4]) fanden bei ähnlichen Versuchen am meisten Arsenik in den Eingeweiden dann in der Leber etc. Auch er verwirft Scolosuboff's Angabe, welche nicht massgebend sei, da zu dessen Versuchen arsenigsaures Natrium und nicht wie gewöhnlich das viel schwerlöslichere Arsenik diente.

Die Bestimmung der arsenigen Säure neben Arsensäure geschieht nach Leopold Mayer [5]) durch Wägen des durch erstere aus ammoniakalischer Silberlösung in der Kochhitze ausgeschiedenen metallischen Silbers.

Zur *volumetrischen Bestimmung* des Arseniks empfehlen A.

1) Berl. Ber. **18**, 1778.
2) Amer. Ch. J. **2**, 235.
3) Wien. Anz. 1879, 181.
4) Amer. Ch. J. **2**, 332.
5) J. pr. Ch. [2] **22**, 103; Monit. scient. [3] **10**, 1267.

Millot und Maquenne [1]) die kochende neutrale oder essigsaure Lösung mit Uranacetat zu titriren unter Benutzung von Ferrocyankalium als Indicator. Das Arsen kann zuvor in Arsenwasserstoff überführt und dieser durch Einleiten in rauchende Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt werden.

Die *glasige arsenige Säure* ist in Terpentinöl löslich, nicht aber die porzellanartige. Letztere ist auch in Benzol und Petroläther kaum löslich; etwas mehr in Methyl- und Amylalkohol, Aether und Chloroform. Aether entzieht der gesättigten wässrigen Lösung etwa 1 mg für je 15 cc Aether. Weniger wird der mit Salzsäure und fast gar nichts der mit Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuerten Lösung entzogen. F. Selmi [2]).

Alkoholhaltige Lösung von *arsenigsaurem Natrium* (Fowler'sche Lösung) verlor nach Bretet [3]) beim *Aufbewahren* während etwa $2^1/_2$ Jahren 41 Proc. an arseniger Säure, während sich zugleich ein geringfügiger Niederschlag irisirender Blättchen bildete.

Arsensäure in Lösung mit verschiedenen Zuckerarten, Rohrzucker, Stärkezucker, Milchzucker etc. vermischt, nimmt nach einigen Stunden eine schönpurpurrothe Farbe an, welche mehrere Tage beständig ist. Arseniate und arsenige Säure zeigen die Reaction nicht [4]).

Zur *Titration von Arsensäure* reducirt Naylor [5]) dieselbe durch conc. Jodwasserstoffsäure (mindestens 20 Proc. enthaltend) oder durch eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung und titrirt das freiwerdende Jod durch Natriumhyposulfit.

Ueber die eventuelle Giftwirkung des Schwefelarsens führte Joseph Owikovsky [6]) Versuche aus, aus welchen hervorgeht, dass sowohl frisch gefälltes Sulfid als auch das als Farbe gebrauchte Auripigment bei der Fäulniss organischer Körper theilweise oxydirt, resp. gelöst wird und dass bei toxikologischen Untersuchungen um so mehr lösliches Arsenik gefunden wird, je länger die Objecte der Fäulniss ausgesetzt waren.

Arsenmineralien. Hedyphan (barythaltig) von Longban ist nach G. Lindström [7]) $3(RO)^3As^2O^5 + PbCl^2$.

Arsenkis von Pribram. Analysen. V. von Zepharovich [8]).

---

1) Compt. rend. **86**, 404; Bull. soc. chim. **31**, 544.
2) Gaz. ch. it. **10**, 40; Berl. Ber. **13**, 206.
3) Arch. Pharm. [3], **16**, 61 aus Journ. Pharm. et de Chimie [4], **30**, 355.
4) Arch. Pharm. [3], **17**, 397 (ohne Autorangabe.
5) Arch. Pharm. [3], **16**, 311 aus Ph. Journ. and Transact [3], Nr. 493, 441.
6) J. pr. Ch. [2] **22**, 323.
7) Groth Z. **4**, 527.
8) Groth Z. **5**, 269.

Gersdorffit von Benahams und *Jamesonit* aus der Prov. Huelva. Analysen von A. Genth [1]) (Arsen und Antimon S, Ni, Pb, Co etc).

Antimon. *Pulverförmiges Antimon* erhält man nach R. Böttger [2]). aus Antimontrichloridlösung, welche bis zu eintretender bleibender Trübung mit Wasser versetzt ist, durch Zusatz von Aluminiumdraht; dabei entwickelt sich gleichzeitig Antimonwasserstoffgas.

Zur Darstellung sog. *explosiven Antimons* empfahl E. Mascareñas y Hernandez [3]) 2 Leelanché-Elemente anzuwenden, den Electroden 5 cm Abstand zu geben und eine saure Antimonchloridlösung von 38° R. zu benutzen.

Josiah P. Cooke [4]) theilte vorläufig mit, in welcher Weise er die *Atomgewichtsbestimmung des Antimons* durch die Brombestimmung im krystallisirten Antimontribromid ausführte. Das Atomgew. wurde gefunden zu 120,01 im Mittel von 5 neuen Bestimmungen.

F. Kessler [5]) setzte nochmals [6]) eingehend die Gründe auseinander, welche die Atomgewichtsbestimmungen des Antimons von Schneider und von Cooke als unrichtig erscheinen lassen und bestreitet den seiner Bestimmungsmethode etwa zu machenden Einwand, dass Jodkaliumkleister schon durch eine an der Luft oxydirte Antimonchlorürlösung gebläut werde. Nur eine concentrirte Antimonchlorürlösung wirke bläuend, aber auch ohne Berührung mit Luft; eine oxydirende Wirkung derselben auf das Trichlorid finde nicht statt.

R. Schneider antwortete auf Kessler's Brochüre gleichfalls durch eine besondere Schrift [7]), von welcher das J. pr. Ch. [2] **22**, 131 einen längeren Auszug bringt. Auf Wiedergabe der Details der Discussion muss hier verzichtet werden; nur sei bemerkt, dass Schneider die Kessler'schen sehr indirecten Atomgewichtsbestimmungen als völlig fehlerhaft und als selbst für eine gewöhnliche Analyse zu ungenau bezeichnet.

Antimontrichlorid. Josiah P. Cooke [8]) fand, dass Antimontrichlorid sich in Lösung an der Luft stark oxydirt und dass eine solche oxydirte Lösung gepulvertes Antimonmetall auflöst und sich dabei wieder reducirt. Vf. prüfte diese Verhältnisse auch quantitativ.

Antimonchlorid und Schwefelkohlenstoff liefern schon bei niederer Temperatur nach A. Bertrand [9]) *Antimonsulfochlorid* $SbCl^3S$

1) Amer. Ch. **1**, 323; Groth Z. **4**, 619.
2) Pol. Notizbl. **35**, 288.
3) Pogg. Beibl. **4**, 402.
4) Berl. Ber. **13**, 951; Sill. amer. J. [3], **19**, 386.
5) J. pr. Ch. [2] **21**, 114.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 36.
7) Berlin 1880. Gutmann'sche Buchhandlung.
8) Sill. amer. J. [3], **19**, 464.
9) Bull. soc. chim. **34**, 201.

und *Tetrachlorkohlenstoff*. Ersteres zerfällt beim Erwärmen in Chlorantimon und Schwefel.

Antimonchlorid-Phosphorchlorid. Werden zu 1 Mol. Phosphortrichlorid, welches mit dem 5fachen Volum Chloroform verdünnt ist, 2 Molecüle Antimonpentachlorid, ebenfalls im 5fachen Vol. Chloroform gelöst, tropfenweise zugefügt, so scheidet sich unter Erhitzung die Verbindung $SbCl^5 \cdot PCl^5$ als weisses krystallinisches Pulver ab, welches an der Luft raucht und Feuchtigkeit anzieht. Der Process verläuft nach der Gleichung: $PCl^3 + 2SbCl^5 = SbCl^5 \cdot PCl^5 + SbCl^3$. Weber erhielt bekanntlich denselben Körper, nur etwas weniger rein aus PCl^5 und $SbCl^3$. H. Köhler [1]).

Antimonoxyd wurde in Sonora (Mexiko) in ausgedehnten Lagern in sehr reinem Zustand gefunden. E. F. Cox [2]).

Antimonoxyd fand Giovanni Freda [3]) in einer weisen Lavaincrustation vom Vesuv. Die Substanz enthielt weiter 28,55 Proc. Fluor, 18,54 arsenige Säure, 17,88 Kieselsäure, ferner Kalk, Alkalien, Wasser etc.

Antimonzinnober. Die noch streitige Frage nach der Zusammensetzung des *Antimonzinnobers* erledigte Nicolae Teclu [4]) dahin, dass sowohl der aus Brechweinstein nach R. v. Wagner's Angabe dargestellte wie der nach Mathieu-Plessy aus Chlorantimon gewonnene, bei 100° getrocknete Zinnober Antimonsesquisulfid Sb^2S^3 ist.

Ueber Antimontartrate. F. W. Clarke und Helena Stallo [5]) kommen zu dem Resultat, dass die seitherige Annahme einer Gruppe SbO in jenen complicirten Salzen überflüssig ist. Die dem Brechweinstein analogen Verbindungen welche Bor, Arsen, Chrom und Eisen mit Weinsäure und Kalium bilden, enthalten also wohl gleichfalls kein analoges Radical.

Guejarit [6]), $2Sb^2S^3 \cdot Cu^2S$, von Muley-Hacen analysirte C. Friedel.

Wismuth. Zur Erkennung von *Wismuth* neben Blei, Antimon und Quecksilber wird empfohlen die Sulfide mit Salpetersäure zu behandeln; die Lösung wird dann mit Ammoniak gefällt und die Lösung dieses Niederschlags in Salzsäure mit wenig Jodkaliumlösung zum Kochen erhitzt. Selbst in Lösungen von 1:1000000 entstehe noch eine gelbe Färbung. (Pharm. Z. Russland **19,** 149.)

---

1) Berl. Ber. **18,** 875.
2) Sill. amer. J. [3], **10,** 421; Phil. Mag. [5], **10,** 449.
3) Gaz. ch. it. **10,** 44.
4) Dingl. pol. J. **236,** 336.
5) Amer. Ch. J. **2,** 319.
6) Groth Z. **4,** 423.

Zur *Nachweisung* von Wismuth fügt Tresh [1]) zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Jodkalium, wodurch eine orangegelbe Färbung entsteht, die noch bei millionenfacher Verdünnung zu erkennen ist. Blei liefert in heissem Wasser *ohne Farbe* lösliches Jodid, während bei Anwesenheit von 1 Thl. Bi auf 10000 Pb noch die gelbe Färbung des *Kaliumwismuthjodids* erkennbar ist.

Ueberschüssiges Jodkalium gibt auch mit Antimonchlorid eine röthlichgelbe Farbe, doch zeigt ein einziger Tropfen der Jodkaliumlösung bereits die Anwesenheit von Wismuth an. Schwefelsäure oder Salpetersäure sind durch Ammoniaküberschuss und Zufügen von Salzsäure unschädlich zu machen.

Zur *volumetrischen Bestimmung* des Wismuths fällt M. Kuhara [2]) mit arsenigsaurem Natrium und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Urannitrat, wobei Ferrocyankalium als Indicator dient. Belege sind beigegeben.

Ein *Wismuth-Bleiselenosulfid* von Falun analysirte Th. Nordström [3]).

Bor. *Stellung im System. Ueberborsäure.* A. Étard [4]) reiht das Bor an die Spitze der Vanadingruppe, mit welcher es viele Aehnlichkeit hat. So gelingt es durch Oxydation mit Bariumsuperoxyd ein *Bariumperborat* $BaH^4B^2O^7 + H^2O$ resp. $BaOB^2O^4 + 3H^2O$ zu erhalten. Beim Vermischen des hydratischen Bariumsuperoxyd mit concentrirter Borsäurelösung bildet sich sofort jener Körper als amorpher Niederschlag. Derselbe entlässt beim Glühen und beim Behandeln mit Säuren Sauerstoff; mit Salzsäure entwickelt er Chlor.

Fester Borwasserstoff. Berzelius gab an, dass das durch Kalium reducirte Bor beim Auswaschen sich zum Theil mit gelblicher Farbe in Wasser löse und betrachtete daher (und auch aus anderen Gründen) das amorphe Bor als in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommend. B. Reinitzer [5]) fand jedoch, dass das sog. amorphe Bor beim Erhitzen in einer Glasröhre unter Erglühen ein mit grüner Flamme brennbares Gas einen *Borwasserstoff* entwickelte, dessen Wasserstoffgehalt durch Ausführung der Verbrennung im Platinschiff in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegter, gewogener Chlorcalciumröhre bestimmt wurde. Die vom amorphen Bor ablaufenden Waschwasser sind gefärbt und schieden

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 396 aus Pharm. Journ. Transact. 1880, 641.
2) Amer. Ch. J. **1**, 326.
3) Groth Z. **4**, 526.
4) Compt. rend. **91**, 931.
5) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 792.

nach einiger Zeit, besonders auf Zusatz von concentrirter Chlorcalciumlösung einen grünlichbraunen Niederschlag ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol im Kohlensäurestrom bei 110° getrocknet wurde. Dieser feste Borwasserstoff entspricht keiner einfachen Formel (erhalten wurde z. B. $B^{6,84}H^{2,67}$ oder $B^{3,32}H$.) und löst sich nach erfolgter Trocknung nicht mehr in Wasser. Die in den Waschwässern gelöste Borwasserstoffverbindung scheint einer langsamen Oxydation zu Borsäure zu unterliegen. Die trockene Substanz wird von concentrirter Salpetersäure unter Flammenerscheinung oxydirt.

Borsäure. Die Zersetzung des *Natriumsulfats* durch Borsäure bei trocknem Erhitzen erfolgt nach Degen [1]) so leicht, dass die Schwefelsäure aus dem Gemisch in einer Glasretorte abdestillirt werden kann.

Danburit, neues Mineral von Russel (New-York). $CaB^2Si^2O^8$ oder $Ca^2SiO^4 + B^4Si^3O^{12}$. ($SiO^2 : B^2O^3 : CaO = 8{,}04 : 3{,}88 : 4{,}14$). G. J. Brush und Edw. S. Dana [2]).

Silicium. Zur *Bestimmung des Siliciums in Stahl etc.* löst Thomas M. Drown [3]) in Salpetersäure (1,2 sp. G.) und dampft mit Schwefelsäure ein, zuletzt auf Sandbad. Beim Auflösen in Wasser und Salzsäure bleibt die Kieselsäure zurück. Belege sind beigefügt.

Haloidverbindungen des Siliciums. C. Friedel und A. Ladenburg [4]) berichteten über Versuche Aethylverbindungen des Siliciums zu gewinnen und erwähnten dabei, dass Siliciumchlorid beim Passiren durch rothglühende, mit Feldspath gefüllte Porcellanröhren statt Si^2Cl^6 ein *Siliciumoxychlorür* lieferte, während Metalle es unter Siliciumabscheidung vollständig spalteten und Wasserstoff nur wenig *Siliciumchloroform* lieferte. *Siliciumhexajodür* Si^2J^6 wird dagegen durch Erhitzen von Jodsilicium mit molecularem Silber im zugeschmolzenen Rohr auf 290—300° leicht gebildet und erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in Form farbloser hexagonaler Krystalle. Der Körper raucht an der Luft und löst sich im Kali unter Wasserstoffentwicklung, zersetzt sich theilweise beim Sublimiren und liefert SiJ^4 und einen orangerothen Rückstand, welcher wahrscheinlich *Siliciumdijodür* SiJ^2 ist. Derselbe löst sich nicht in CS^2, C^6H^6, $CHCl^3$ oder $SiCl^4$, wird aber durch Wasser

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 431.
2) Sill. amer. J. [3], **20**, 111; Groth Z. **5**, 183.
3) Amer. Ch. J. **1**, 147.
4) Ann. Ch. **203**, 241.

und durch Kalilauge zersetzt, im letzteren Fall unter Wasserstoffentwicklung. Das Product entspricht wohl der Formel SiO^2H^2. Bei der Destillation des Hexajodürs wurden noch andere Nebenproducte erhalten, worunter eines vielleicht Si^8J^2 sein dürfte. Eiskaltes Wasser zerlegt Si^2Cl^6 ohne Gasentwicklung und bildet *Siliciumoxalsäure,* $Si^2O^4H^2$, als weisse amorphe Masse, welche keine Salze bildet, sondern von Basen unter Wasserstoffentwicklung zerlegt wird.

Hexabromsilicium Si^2Br^6 wird durch Einwirkung von Brom auf in CS^2 gelöstes Hexajodsilicium gewonnen. Nach Entfernung des sich theilweise abscheidenden Jods mit Quecksilber wurde aus dem Filtrat die Verbindung in weissen, anscheinend rhombischen Tafeln erhalten. Der Körper siedet bei etwa 240° und zersetzt sich mit Wasser analog dem Hexajodid.

Hexachlorsilicium, Si^2Cl^6, bildet sich leicht beim Erwärmen von Hexajodsilicium mit Quecksilberchlorid. Das farblose Destillat krystallisirt bei —1°.

Concentrirte *Siliciumfluorwassersäure* stellt Kessler [1]) durch Einleiten von Siliciumfluorid in Flusssäure dar. Es scheiden sich Krystallnadeln von reiner Siliciumfluorwasserstoffsäure aus (Resultate einer Analyse sind nicht mitgetheilt, Ref.), welche bei 19° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Zersetzung erleiden. An der Luft rauchte die Verbindung stark, verband sich mit Wasser unter Erhitzung und ätzte das Glas, obwohl sie keine freie Flusssäure mehr enthielt.

Ein Apparat zur Herstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure in grossem Maasstab wurde für A. Zenisek und C. Schmidt [2]) patentirt.

Die Zersetzung von *Kieselfluorkalium* und Kieselfluornatrium durch *Salzsäure* besprach F. Stolba [3]).

Die Darstellung von krystallisirtem *Kieselfluorstrontium* $SrFl^2 \cdot SiFl^4 + 2H^2O$ aus Kieselflusssäure und Strontiumcarbonat beschrieb F. Stolba [4]) eingehend.

Max Müller [5]) besprach die Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase ertheilen und hebt hervor, dass Eisenoxyd sich im Glas mit rein grüner Farbe löst unter Entwicklung eines Gases, welches wahrscheinlich Sauerstoff ist. Das

1) Compt. rend. **90**, 1285.
2) Dingl. pol. J. **237**, 49.
3) C.Bl. 1880, 595.
4) C.Bl. 1880, 259.
5) Dingl. pol. J. **238**, 65; Ch. Ztg. 1880; Ph. Z. Russl. **19**, 526.

Oxyd geht somit in Oxydul über und die gelbbraune Farbe, welche Braunstein solchem Glas ertheilt, kann nicht auf dem Entstehen eines Eisenoxydsilicates beruhen, was sich auch schon daraus ergibt, dass bei richtiger Manganmenge kein gelbes, sondern völlig farbloses Glas erhalten wird. Die Untersuchung der Gläser und Emaillen durch Löthrohrreactionen auf Blei, Kupfer etc. bildet den weiteren Gegenstand der Abhandlung.

Wasserglas. F. Jean [1]) fand in Wasserglas 2 Proc. Seife, welche als Verfälschungsmittel zugefügt sei, um die Flüssigkeit syrupartig erscheinen zu lassen.

Silicotitanate. Während bekanntlich Kieselsäure beim Erhitzen mit Natriumwolframat Tridymit oder Quarz bildet und Titansäure unter gleichen Verhältnissen Titanrutil bildet, erhielt P. Hautefeuille [2]) bei Anwendung beider Säuren und eines alkalischen Wolframats zwei neue Silicotitanate des Natriums: $2Na^2O \cdot 4SiO^2 \cdot 5TiO^2$ und $Na^2O \cdot 3SiO^2 \cdot 2TiO^2$.

Künstlich nachgebildete Mineralien. Durch achtzehnstündiges Erhitzen von Kaliwasserglaslösung oder Kalilauge in zugeschmolzener Glasröhre auf 180—190° erhielt A. de Schulten [3]) Krystalle von *Analcim* zu welchem das Glas die Thonerde geliefert hatte.

Künstliche *Quarzkrystalle* erhielten C. Friedel und E. Sarasin [4]) durch 14—38stündiges Erhitzen eines Gemenges aus gallertartiger Kieselsäure im Ueberschuss, Thonerde und Kali bei Gegenwart von Wasser auf beginnende Rothgluth in einem Stahlcylinder.

Ueber die künstliche Herstellung krystallinischer Laven und die Krystallbildung des Leucit's und Nephelin's. F. Fouqué und A. Michel Levy [5]).

Künstlich krystallisirten *Feldspath* erhielten C. Friedel und E. Sarasin [6]) beim Fällen von Aluminiumchlorid mit Kaliumsilicat, Auswaschen des Niederschlags und 36stündiges Erhitzen desselben mit Kaliumsilicat und Kalilauge. Neben *Quarz* bildet sich auch *Tridymit.*

Künstlich krystallisirten *Olivin* beobachtete P. W. von Jereméjew [7]) in geschmolzenem Gusseisen.

Eine *Pyroxendruse* mit hellgrauen Krystallen von Diopsidhabitus wurde ebenfalls in einem Hochofen gefunden.

Durch langes Erhitzen von Kieselsäure mit verschiedenen Oxyden

1) Compt. rend. **90**, 929.
2) Compt. rend. **90**, 868.
3) Bull. soc. chim **34**, 19; Compt. rend. **90**, 1493.
4) Groth Z. **4**, 408.
5) Compt. rend. **90**, 698.
6) Groth Z. **4**, 411.
7) Groth Z. **4**, 638.

in bestimmter Menge nahe zum Schmelzpunkt der Masse erhielten F. Fouqué und A. Michel Lévy [1]) *Feldspathe*, welche dem *Oligoclas*, *Labrador* und *Anorthit* entsprechen, aber Baryt, Strontian oder Bleioxyd als Base enthalten.

Künstlichen *Enstatit* $MgSiO^3$ erhielt Stan. Meunier [2]) krystallisirt durch Einleiten von Siliciumchloriddampf und Wasserdampf in eine Magnesium enthaltende rothglühende Porzellanröhre.

Bei Anwendung von Lithiumvanadat zur Herstellung von Silicoaluminaten erhielt P. Hautefeuille [3]) ein krystallinisches Silicat von der Zusammensetzung des *Petalit's*: $3Li^2O \cdot 4Al^2O^3 \cdot 30SiO^2$; ferner die Silicate $Li^2O \cdot Al^2O^3 \cdot 5SiO^2$ und $Li^2O \cdot Al^2O^4 \cdot 6SiO^2$.

Ueber künstlichen *Amphigen* und ein analoges Kaliumeisenoxydsilicat $K^2O \cdot Fe^2O^3 \cdot 4SO^2$. P. Hautefeuille [4]).

Durch gegenseitige Einwirkung von Wasserdampf Siliciumchlorid und Aluminium erhielt Stan. Meunier [5]) Aluminiumsilicat von der Zusammensetzung des *Andalusits* oder *Disthens*; bei Gegenwart von Aetzkali entstand *Amphigen* oder vielleicht auch *Orthoklas*.

Die künstliche Herstellung krystallisirten *Feldspaths* und *Quarzes* gelang P. Hautefeuille [6]) unter gleichzeitiger Anwendung von Alkaliphosphat und Fluosilicat als Mineralisirungsmittel eines Gemenges von Kieselsäure und Thonerde bei 700—800°.

Hochofenschlacken. Analysen und Verwendung. Charles Wood [7]).

Natürliche Silicate. Chemische Monographie der Glimmergruppe. C. Rammelsberg [8]).

Sericit ist wie H. Laspeyres [9]) in eingehender Untersuchung nachwies ein dichter *Kaliglimmer*.

Datolith und *Skolezit* aus Casarza-Gebiet. Analysen von A. Issel und Bechi [10]).

Korundführender Feldspath von Biellese. Analyse von A. Cossa [11]).

Prehnit und *Laumonit* von Montecatini. Analysen von Arnaldo Corsi und E. Bechi [12]).

Heulandit und *Stilbit* von San Piero (Elba). Analysen von G. Grattarola und F. Sansoni [13]).

---

1) Compt. rend. **90**, 620.
2) Compt. rend. **90**, 349.
3) Compt. rend. **90**, 541.
4) Compt. rend. **90**, 313, 378.
5) Compt. rend. **90**, 1009.
6) Compt. rend. **90**, 830.
7) Monit. scient. [3] **10**, 980.
8) Pogg. Beibl. **9**, 113, 302; Berl. Monatsber. 1879, 833.
9) Groth Z. **4**, 244.
10) Groth Z. **4**, 406.
11) Groth Z. **4**, 407.
12) Groth Z. **4**, 399.
13) Groth Z. **4**, 397.

Pyroxen von Ottawa County, Quebeck analysirte B. J. Harrington[1]).

Apatite aus Canada. Analysen von Chr. Hoffmann[2]).

Louisit, ein neues wasserhaltiges Calciumsilicat von Blomidon, Nova Scotia, analysirte D. Honeymann[3]).

Pyrophyllit von Schnylkill County, Pennsylvanien. Analysen von F. A. Genth[4]).

Ambligonitanalysen von S. L. Penfield[5]).

Datolith von Kuchelbad bei Prag. Analyse von Carl Vrba[6]).

Schottische *Granate, Augite,* Hornblende und deren Zersetzungsproducte analysirte Forster Heddle[7]).

Chrysotil, Pikrolith, Metaxit und *Leukotil* (Mineralien aus dem *Serpentin* von Reichenstein in Schlesien) wurden von R. B. Haare[8]) analysirt.

Chromgranat vom Pic Posets in den Pyrenäen. Analyse von A. Damour[9]).

Venasquit, (Fe, Mg)O, $Al^2O^3 \cdot 3SiO^2 + H^2O$. A. Damour[10]).

Die grünlichen Gesteine *(Ironstone)*, welche die in Südafrika gefundenen *Diamanten* umhüllen, besteht nach F. Fouqué und A. Miche Lévy[11]) im Wesentlichen aus asymmetrischem Feldsphat und Augit mit secundären Producten.

Skapolith von Monzoni. Die Analyse von Kiepenheuer[12]) entspricht nahezu der Zusammensetzung des vesuvischen Mizzonit.

Glimmer von Striegau. Analyse von Riepe[13]).

Hypersthen und *Labrador* von Romsas. Analysen von L. Meinich und Th. Hjortdahl[14]).

Pyroxen von Nordmarken. Analyse von Hj. Sjögren[15]).

Spodumen von Branchville (Connecticut) und seine Zersetzungsproducte. Ausführliche Untersuchung von G. J. Brush und Edw. S. Dana[16]).

Chemische Zusammensetzung der *Pyroxene* C. Dölter[17]).

Gümbelit (Pflanzenversteinerung aus der Tarentaise.) Analyse von C. W. Gümbel[18]).

---

1) Groth Z. 4, 382.
2) Groth Z. 4, 383.
3) Groth Z. 4, 384.
4) Groth Z. 4, 384.
5) Groth Z. 4, 380.
6) Groth Z. 4, 360.
7) Groth Z. 4, 300, 303.
8) Groth Z. 4, 294.
9) Groth Z. 4, 413.
10) Groth Z. 4, 413.
11) Groth Z. 4, 422.
12) Groth Z. 4, 430.
13) Groth Z. 4, 430.
14) Groth Z. 4, 519.
15) Groth Z. 4, 527.
16) Groth Z. 5, 191.
17) Groth Z. 5, 284.
18) Groth Z. 5, 284.

Ueber *Nephrit* und *Bowenit* aus Neu-Seeland. Fritz Berwerth [1]).

Epidot von *Quenast* wurde von A. Renard [2]) neuerdings analysirt. Er bestätigt die von Tschermak und Kenngott gegebene Formel $Si^6(FeAl)^6Ca^4H^2O^{26}$. Das Mineral löst sich völlig bei 7stündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 125—130°.

Grüner Granat aus den Amianthgruben bei Lanzada im Val Malenco wurde von A. Cossa [3]) analysirt.

Analyse von Schiefer aus *d'Aubuisson*. E. J. Maumené [4]).

Pinit aus Massachusetts. Analyse von W. O. Crosby [5]).

Lintonit und andere Varietäten des Thomsonit. S. F. Peckham und C. W. Hall [6]).

Analcim, *Prehnit* und *Natrolith* aus dem Diabas von Kuchelbad. Analysen von K. Preis und K. Vrba [7]).

Pyrop und *Serpentin* von Kremze bei Budweis. Pseudomorphose von *chlorit*ähnlicher Substanz nach Granat aus dem Oetzthal. Rud. Scharizer [8]).

Euphotid von Elba. Analyse von A. Cossa [9]).

Oryzit und *Pseudonatrolith*, zwei neue Zeolithe aus Elba. (G. Grattarola [10]).

Bauxite, ihre Verarbeitung und Analyse. W. Henatsch [11]).

Grammatit (asbestartiger Tremolith) und Serpentin aus Moravicza im Banat. Analysen von K. Hidegh [12]).

Chlorit vom Zillerthal, *Labradorit* aus Labrador und Podolien. E. Ludwig [13]).

Heliotrop vom Kaukasus. Analyse von A. Frenzel [14]).

Kohlenstoff. *Spectrum des Kohlenstoffs*. J. Norman Lockyer [15]). G. D. Liveing und J. Dewar [16]).

Diamant und Graphit gaben bei Verbrennung in Sauerstoffgas dasselbe Spectrum des entstehenden Kohlenoxydgases. A. Schuster und H. E. Roscoe [17]).

Ueber *optische Eigenschaften des Russes*. W. Rosicky [18]).

---

1) Wien. Anz. 1879, 192.
2) Bull. Acad. Belg. **50**, 170 (80).
3) Gaz. ch. it. **10**, 469.
4) Bull. soc. chim **33**, 101.
5) Groth Z. **4**, 617.
6) Groth Z. **4**, 618.
7) Groth Z. **4**, 627.
8) Groth Z. **4**, 633.
9) Groth Z. **4**, 640.
10) Groth Z. **4**, 640.
11) Groth Z. **4**, 642; Inaug. Dissertat. Breslau 1879.
12) Groth Z. **5**, 102.
13) Groth Z. **5**, 267.
14) Groth Z. **5**, 282.
15) R. Soc. Proc. **30**, 335, 461.
16) R. Soc. Proc. **30**, 490.
17) Pogg. Beibl. **4**, 208.
18) Pogg. Beibl. **3**, 279.

Künstlicher Diamant. Mactear [1]) kündigte die künstliche Darstellung von durchsichtig krystallisirtem Kohlenstoff an.

Maskelyne's Untersuchung dieser Krystalle ergab, dass sie ein Silicat aber kein Kohlenstoff sind. Sie sind unverbrennlich und ritzen Topas und Sapphir *nicht.* Mactear nahm zwei Patente in England auf sein Verfahren, nach welchem Kohlenstoffverbindungen, z. B. Kohlensäure, deren Quelle Natriumbicarbonat ist, mit fein vertheiltem Eisen 70 Stunden in Stahlgefässen auf 300—400° erhitzt werden. Der fein krystallisirte Kohlenstoff soll wesentlich ein Ersatzmittel für Smirgel sein.

Ballantine Flannay [2]) in Glasgow soll ebenfalls Diamanten künstlich hergestellt haben. Näheres fehlt.

J. B. Hannay [3]) hatte beobachtet, dass feste Körper in Gasen löslich sind und so z. B. Kieselsäure, Thonerde, Zinkoxyd etc., welche bei gewönlicher Temperatur von Wasser nicht gelöst werden, doch sich in bedeutendem Masse in Wasserdampf von sehr hohem Druck lösen. Versuche Kohlenstoff in ähnlicher Weise aufzulösen schlugen fehl, wesshalb Vf. nascirenden Kohlenstoff anwendete, wie solcher durch Metalle z. B. Magnesium aus Kohlenwasserstoffen abgeschieden wird, wobei sich der Wasserstoff mit den Metallen verbindet. Vf. wandte stickstoffhaltige organische Verbindungen an und fand die Hauptschwierigkeit in der Wahl der Gefässe. Von zehn, einen halben Zoll weiten und vier Zoll Durchmesser besitzenden eisernen oder stählernen Röhren wurden neun durch den enormen Druck zersprengt. Der Kohlenstoff zeigte sich bei den gelungenen Experimenten so hart wie Diamant, in octaedrischer Form mit gebogenen Kanten. Die Verbrennung mit 14 mgrm Substanz ergab 97,85 Proc. Kohlenstoff. In einer ausführlicheren Beschreibung seiner Versuche, die höchst mühsam und kostspielig waren, berichtet Vf. dass nach vielen völlig vergeblichen Experimenten, endlich bei Anwendung eines Gemisches von 90 Proc. Knochenöl mit 10 Proc. Paraffingeist (paraffin spirit) und 4 grm Lithium und vierzehnstündigem Erhitzen zu sichtbarem Rothglühen ein schwarzes Product erhalten wurde, in welchem sich beim Pulverisiren in Achatmörser äusserst harte, wasserklare Diamantkryställchen fanden. Viele weitere Versuche versagten, oft wurde der Ofen durch die Explosionen zertrümmert und ein Arbeiter verwundet, doch gaben von

---

1) Berl. Ber. **13**, 2445, 2446; Compt. rend. **90**, 125, 249; Pharm. Z. Russl. **19**, 14, 50.

2) Compt. rend. **90**, 676.

3) R. Soc. Proc. **30**, 188, 450; Arch. sc. ph. nat. [3], **3**, 402.

80 Experimenten endlich drei erfolgreiche Resultate, wenn auch die Quantität des erhaltenen Diamants eine höchst geringe war. Da nur solche Versuche gelangen, bei welchen ein Stickstoff haltiger Stoff zugegen war, so glaubt Vf. dass nicht der Kohlenwasserstoff, sondern eine Kohlenstoffstickstoffverbindung bei jener Reaction den krystallisirten Kohlenstoff liefere.

Mallet's Vorschlag [1]), Hannay solle zu seinen Versuchen statt der leicht berstenden Eisenröhren in einandergeschachtelte Röhren nach Art der gezogenen Geschützröhren verwenden, hat sich nicht bewährt. Hannay beobachtete weiter, dass auch Kieselerde und Thonerde auf demselben Weg krystallisirt zu erhalten sind (s. Mactear.)

Holoedrischer Diamant. Harry Backer [2]) beschrieb einen vollkommen holoedrischen Diamantkrystall aus Südafrika.

Bestimmung des Kohlenstoffs im Erdboden. R. Warington und W. A. Peake [3]) verglichen die Resultate bei der Oxydation mittelst Chromsäure und Uebermangansäure mit den Resultaten der Verbrennung.

Kohlenoxyd. Ueber die Giftwirkung des Kohlenoxyds bei verschiedenen Thieren. Gréhant [4]).

Die *Nachweisung und Bestimmung des Kohlenoxyds* in der Luft mittelst Palladiumchlorürlösung besprach J. v. Fodor [5]). Aus Versuchen schliesst er, dass 1,5 p. m. CO in der Respirationsluft gefährlich, über 0,5 bei längerem Einathmen schädlich ist, aber dass CO selbst bei 0,04 p. m. noch vom Organismus aufgenommen wird.

Die Methoden zur Nachweisung von Kohlenoxyd in der Zimmerluft, sowie im Blut an Kohlenstoff erstickter Thiere wurde auch von Th. Weyl und B. Anrep [6]), C. H. Wolff [7]) und J. v. Fodor [8]) zum Gegenstand der Untersuchung [9]) gemacht. Erstere wenden die Spectralreaction an, letzterer mit Palladiumchlorürlösung getränkte Papierstreifen.

Die Arbeiten, welche über das Auftreten von Kohlenoxyd in geheizten Zimmern in Folge der Diffusion des Gases durch die glühende Ofenwand, erschienen sind, stellte Ferd. Fischer [10]) übersichtlich zusammen. Aus allen Untersuchungen geht hervor, dass

1) Pogg. Beibl. **4**, 748.
2) Ch. Soc. J. 1880, 579.
3) Ch. Soc. J. 1880, 617.
4) Compt. rend. **91**, 858.
5) C.Bl. **11**, 670; Pharm. Centralh. **87**, 321.
6) Berl. Ber. 1880, 1294.
7) C.Bl. analyt. Chem. 1880, 46.
8) Vierteljahrsschr. f. ö. Gesundheitspflege.
9) Ref. in Dingl. pol. J. **237**, 455.
10) Dingl. pol. J. **235**, 438.

gute Luftheizungsconstructionen, bei welchen ein Glühendwerden der Ofenwand vermieden ist, in keiner Weise gesundheitsschädlich sind.

Kohlenoxyd und Natriumhydroxyd. Zu der von Merz und Tibiriça [1]) publicirten Arbeit über die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Natriumhydroxyd bemerkte A. Geuther [2]), dass von O. Fröhlich und ihm diese Reaction ebenfalls eingehend studirt worden sei. V. Merz [3]) weist jedoch nach, dass er bereits 2 Jahre früher jene Reaction veröffentlicht hat.

O. Löw [4]) erinnerte daran, dass Kohlenbisulfid mit Wasser und Eisenfeile bei längerem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr ameisensaures Eisenoxydul, Schwefeleisen, Kohlensäure und wenigstens 2 aus C, H und S bestehende Körper gibt, von welchen der eine *Trithiomethylen* zu sein schien.

Bromkohlenoxyd (?). A. Emmerling [5]) berichtete über seine vergeblichen Versuche Bromkohlenoxyd in reinem Zustand nach der von ihm und Lengyel für Chlorkohlenoxyd angegebenen Methode aus (leider unreinem) Bromoform darzustellen. Die bedeutende Kohlensäureentwicklung verhindert oder erschwert die Condensation. Nach 15—20 Operationen waren nur 25 Gramm eines aus Bromkohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd und Brom bestehenden Gemenges erhalten worden. Brom und Kohlenoxyd vereinigen sich im Lichte auch nur sehr schwierig, so dass kein flüssiges Product erhalten wurde. (Beim Ueberleiten über Thierkohle (s. Jahresber. f. r. Ch.) findet die Vereinigung energischer statt, doch ergab ein Versuch ebenfalls kein flüssiges Condensationsproduct. Anm. des Ref.)

Rauchgasanalyse. A. Wagner [6]) besprach die Ungenauigkeit bei der Probenahme und Ausführung von Rauchgasanalysen.

Kohlensäure. Den Kohlensäuregehalt der Luft bestimmte Marié-Davy [7]) während mehreren Jahren alltäglich und zog daraus allgemeine auf die meteorologischen Verhältnisse bezüglichen Schlüsse. Auf eine Kritik seiner Bestimmungsmethode durch Reiset [8]) antwortete er in einer späteren Mittheilung [9]). Reiset führte ebenfalls viele Kohlensäurebestimmungen nach einer früher näher beschriebenen Weise aus, doch sind seine Resultate mit an anderer

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 176.
2) Berl. Ber. **13**, 323.
3) Berl. Ber. **13**, 594.
4) Berl. Ber. **13**, 324.
5) Berl. Ber. **13**, 873.
6) Z. anal. Ch. **19**, 434.
7) Compt. rend. **90**, 32.
8) Compt. rend. **90**, 1144, 1457.
9) Compt. rend. **90**, 1287.

Stelle geschöpfter Luft z. Th. direct entgegengesetzte. Vf. bleibt dabei, dass die Marié-Davy's Beobachtungsmethode ungenau sei.

Die *Constanz des Kohlensäuregehaltes der Luft* besprach Th. Schlösing [1]).

Die *täglichen Variationen* im Kohlensäuregehalt der Luft bestimmte G. F. Armstrong [2]).

Die *Bestimmung des Kohlensäuregehalts ausgeathmeter Luft* unter Anwendung der Pettenkofer'schen Bestimmungsmethode (Absorption durch titrirte Barytlösung und Zurücktitriren mit Oxalsäure) behandelte William Marcet [3]).

Die Kohlensäure soll sich nach Kapoustin [4]) in der Luft hinreichend genau bestimmen lassen durch Schütteln mit alkoholischer Natronlauge und Messen des zur Auflösung des entstandenen Natriumcarbonat's nöthigen Wasserzusatzes.

Kohlensäureexplosion. In einer Kohlengrube bei Rochebelle (Gard) wurden heftige gefährliche Explosionen beobachtet, die von plötzlich ausströmender Kohlensäure herrührten. Delesse [5]) erklärt das Auftreten grosser Mengen zusammengepresster Kohlensäure durch die Einwirkung von Schwefelsäure, welche aus dem Pyrit entstand, auf Kalkstein.

Schwefelkohlenstoff gewinnen E. und L. Labois [6]) durch Glühen von Kiesen mit Kohle. Der Rückstand wird dann im Röstofen weiter geröstet und die schweflige Säure auf Schwefelsäure verarbeitet.

Ein Gemisch von *Schwefelkohlenstoffdampf* und *Sauerstoff* lässt sich nach R. Böttger [7]) durch geschmolzenes Zinn (228°) explodiren.

Zur *quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs* überführt J. Macagno [8]) denselben in xanthogensaures Kalium und gründet auf die Beobachtung, dass der durch Zusatz von Kupfersulfat zu dieser Verbindung entstehende gelbe Niederschlag auf $2CS^2$ 1 Atom Cu enthält, eine titrimetrische Bestimmung, indem titrirte Kupferlösung (12,47 gr pro 1 Liter) zugefügt wird bis eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium Kupferüberschuss anzeigt. (1 cc der Kupferlösung entspricht 0,0076 CS^2.)

Zur *Erkennung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff* dient gewöhnlich dessen Ueberführung in Kupferxanthogenat, welche durch

1) Compt. rend. **90**, 1410.
2) R. Soc. Proc. **30**, 343.
3) Ch. Soc. J. 1880, 493.
4) Bull. soc. chim. **34**, 219.
5) Ann. chim. phys. [5] **19**, 239.
6) Dingl. pol. J. **238**, 321.
7) Pogg. Beibl. **4**, 29.
8) Gaz. ch. it. **10**, 485; Berl. Ber. **13**, 2438.

Erhitzen des zu prüfenden Destillats mit absolutem Alkohol und alkoholischem Kali, Versetzen mit Essigsäure und Zufügen von Kupfersulfat ausgeführt wird. Empfindlicher wird nach A. W. Hofmann [1]) diese Reaction, wenn ein durch die zu prüfende Flüssigkeit gesaugter Luftstrom einige Stunden lang in alkoholische Kalilauge geleitet wird. $^1/_4$ Proc. CS^2 in Senföl konnte auf diese Weise nachgewiesen werden.

Zur *quantitativen Bestimmung* verwendet Vf. dagegen *Triäthylphosphin* an, da der Xanthogenatniederschlag nicht unzersetzt getrocknet werden kann. Man leitet mehrere Stunden lang einen Kohlensäurestrom durch die erhitzte Flüssigkeit. Der Gasstrom geht dann durch einen Kühler mit Vorlage und drei weite Reagenzröhren, welche Natronlauge und darüber schwimmend eine ätherische Triäthylphosphinlösung enthalten. Letztere färbt sich rosenroth und scheidet Prismen der Verbindung $(C^2H^5)^3PCS^2$ ab. Färbt sich auch der Inhalt der dritten Röhre, so sind die beiden anderen neu zu füllen. Die Krystalle werden auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vacuum getrocknet. 100 Theile entsprechen 39,1 CS^2. Aechtes natürliches, wie künstlich bereitetes Senföl ergaben 0,37 bis 0,56 % CS^2, welcher wohl durch die Entstehung von H^2S und Einwirkung desselben auf Senföl entstanden ist.

Cyan. *Cyan und Wasserstoff.* Berthelot's Arbeit [2]) über die directe Verbindung des Cyans mit Wasserstoff und den Metallen ist auch in Bull soc. chim. **33,** 2 zu finden.

Blausäure. Die *Darstellungsmethoden* und die *Selbstzersetzung* der Blausäure ist (ohne Autornamen) in Monit. scient. [3] **10,** 338 besprochen, wobei angenommen wird, dass bei der Zersetzung zunächst eine Polymerisirung des Cyanwasserstoffs stattfinde.

Bildung von Blausäure. Leitet man den Dampf käuflichen *Trimethylamins* durch ein rothglühendes Gefäss, so bildet sich Blausäure, Ammoniak und brennbare Gase. Die Actiengesellschaft Croix [3]) will diese Reaction zur Gewinnung von Blutlaugensalz und Ammoniaksalzen im Grossen anwenden.

Salpeteräther (Spiritus nitri dulcis) enthält bekanntlich häufig etwas *Blausäure.* Schoor und Schmidt [4]), beobachteten, dass die meiste Blausäure (0,97 %) im Destillationsrückstand bleibt, aber ein reines Product, das mit Silbernitrat nicht im geringsten reagirte,

1) Berl. Ber. **18,** 1732.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 254.
3) Dingl. pol. J. **237,** 144.
4) Pharm. Z. Russl. **19,** 270; Pharm. Ztg. **25,** 277.

enthielt nach einigen Monaten in halbgefüllten Flaschen aufbewahrt doch 0,004 % Blausäure.

Cyankalium und Permanganat. Die Wirkung von Kaliumpermanganat auf Cyankalium in alkalischer und sauerer Lösung untersuchte Baudrimont [1]) und erhielt Harnstoff. Ammoniak, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ameisen- und Oxalsäure je nach den Versuchsbedingungen, doch gelang es nicht die Reaction in bestimmter Richtung zu leiten. In alkalischer Lösung entsteht vorwiegend Nitrit und etwas Harnstoff, dagegen viel *Harnstoff*, wenn die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert war.

Steinkohle. H. Reinsch sen. [2]) macht darauf aufmerksam, dass die Steinkohle vielleicht ein durch Hitze verändertes *Chenopodin* $C^{12}H^{13}O^{6}N$ und ein Kohlehydrat enthält. Ihr Phosphorsäuregehalt beträgt gegen 1 % und da die Asche kaum Spuren derselben enthält, so müssen durch die 4000 Millionen Centner jährlich verbrannten Steinkohlen gegen 40 Millionen Centner Phosphorsäure *in die Luft* übergehen.

Analyse der Steinkohlen. Bestimmung des C, H und des Wassers. Tschirikoff [3]).

Ueber *Aschenbestimmung der Steinkohle* und die Vorgänge bei der Einäscherung, überhaupt handelt eine Arbeit von Fr. Muck [4]).

F. Stolba [5]) fand in verschiedenen Steinkohlen *Kupfer*, wohl vom Schwefelkies herrührend, der reichlich Kupfer enthielt.

Graphit von Ducktown, Tennessee, wurde von W. L. Dudley und F. W. Clarke [6]) analysirt.

Analysen *böhmischen Graphits.* Ant. Belohoubek [7]).

Anthracitmineral von Norberg. Analyse von C. G. Dalerus [8]).

METALLE.

ALKALIMETALLE.

Kalium. *Dampfdichte.* James Dewar und Alexander Scot [9]) bestimmten neuerdings die Dampfdichte von *Kalium* und *Natrium* in einem Platingefäss und erhielten als Moleculargewicht des *Ka-*

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 394 aus L'union pharmac. **21**, 8; Monit. scient. [3] **10**, 472.
2) J. pr. Ch. [2] **22**, 188.
3) Berl. Ber. **18**, 2399.
4) Z. anal. Ch. **19**, 131.
5) C.Bl. **11**, 280.
6) Amer. Ch. J. **2**, 331.
7) C.Bl. **11**, 793.
8) Groth Z. **4**, 525.
9) R. Soc. Proc. **29**, 490.

liums 44,03 und 40,65 und des *Natriums* 26,4 und 25,8 (Mittel vieler Versuche). Diese Zahlen stimmen auf die Hälfte der früher in Eisengefässen beobachteten Dichte und stellen jene Metalle mit Quecksilber und Cadmium in eine Linie. Die Vff. bemühten sich diese Thatsache durch Occlusion von Wasserstoff etc. zu erklären. Das Moleculargewicht des Jodkaliums im Eisenapparat bestimmt ergab sich als normal. (169,8, Mittel aus 6 Versuchen deren Resultate zwischen 152 und 186 schwanken.)

Zur *Gewinnung von Aetzalkalien* wenden Vastchouk und Glouchoff [1]) die Electrolyse von Salzlösungen an.

Den *Kaligehalt* von 30 Proben gereinigten *Thones* von verschiedenen Fundstellen in Frankreich bestimmte A. Perrey [2]) mittelst destillirter Ueberchlorsäure. Die Zahlen schwanken zwischen 1,8 und 7,3 Proc.

Chlorkalium. Aus Chlorkaliumlösung fällt eine Mischung von Magnesium- und Calciumsulfat nach C. N. Hake [3]) das *Doppelsulfat* $K^2SO^4 \cdot CaSO^4 \cdot H^2O$. Diese Reaction wird zur Verarbeitung des Carnallit's durch Gyps- und Kieseritzusatz verwerthet. Das Doppelsulfat wird erhitzt, worauf heisses Wasser nur das Kaliumsulfat auszieht.

Reinigung des Kainit's. H. Precht und M. Nahnsen [4]).

Die *Löslichkeit von Gemischen* aus *Chlorkalium* und *Chlornatrium* bestimmte J. Schönach [5]) bei Temperaturen zwischen 0° und 100°. Beide Salze erfahren eine Verminderung ihrer Löslichkeit und zwar das leichter lösliche Chlorkalium in höherem Grade als das Chlornatrium. v. Hauser hatte eine entgegengesetzte Regel aufgestellt.

Eine *Prüfung des Jod- und Bromkaliums* für pharmaceutische Verwendung gründet Hager [6]) auf das Verhalten des AgCl, AgBr und AgJ zu Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung.

Nach Versuchen von Albert R. Leeds [7]) zersetzt sich eine saure Lösung von *Jodkalium* und Stärke in einer *Kohlensäureatmosphäre,* wenn die Concentration der Flüssigkeit etwa zwischen $^1/_8$ und $^1/_{10}$ des angewandten Wassergewichtes beträgt. Dabei entstand ein *bräunlichrother*, auf Zusatz von Natriumhyposulfit verschwindender

1) Monit. scient. [3] **10**, 1147.
2) Compt. rend. **90**, 95.
3) Dingl. pol. J. **237**, 83.
4) Dingl. pol. J. **238**, 359.
5) Wien. Ber. II **79**, 525.
6) Pharm. Centralhalle 1880, Nr. 11; Pharm. Z. Russl. **19**, 236; Dingl. pol. J. **237**, 335.
7) Arch. Pharm. [3], **17**, 138 aus Druggist's Circular and chemical Gazette 1879, August.

Niederschlag, welcher bei Luftzutritt blau wurde und wahrscheinlich als ein *Stärkehydrojodid* zu betrachten sei.

Gewinnung von Jodkalium aus Varec E. Allary und J. Pellieux [1]). Wesentlich neu erscheint die Umwandlung des Jodnatriums durch Kaliumcarbonat in Jodkalium; das Natriumcarbonat wird durch Kohlensäure als Bicarbonat gefällt.

Kaliumbijodid ist nach Guyard [2]) als chemische Verbindung aufzufassen, da eine Lösung von Jod in Jodkalium durch Metallsalze völlig gefällt werde.

Chlorsaures Kalium wird durch *Hefe, Fibrin* und *Eiter* bei Blutwärme zu Chlorid *reducirt* und zwar bei eintretender Fäulniss besonders rasch. C. Binz [3]).

Kaliumchlorat zersetzt sich auch beim längeren *Kochen* seiner Lösung nicht, so dass ein Verlust an Chlorat bei der Fabrikation, nicht im Kochen der Lösung des *Kaliumsalzes* seinen Grund haben kann. G. Lunge und Bull [4]).

Schiesspulver. Noble und F. A. Abel [5]) schlossen aus ihren Versuchen, dass der Rückstand verbrannten Schiesspulvers auch Kaliumhyposulfit enthält und bestätigten die Möglichkeit der Existenz dieser Körper bei der hohen Temperatur durch einen Versuch. Pulverrückstand und Kaliumhyposulfit einzeln in Platintiegeln eine viertel bis eine halbe Stunde auf 1700° C. im Siemens'schen Regeneratorofen erhitzt, wurden noch glühend in ausgekochtes Wasser geworfen, welches hierauf noch 1,27 resp. 2,1 Proc. des Tiegelinhalts an Hyposulfit enthielt.

Ueber die Veränderungen, welche das Schiesspulver in den Metallpatronen erleidet. E. Pothier [6]).

Kaliumcarbonat. Zur *Herstellung* von Alkalicarbonaten kann nach Angabe der Actiengesellschaft Croix [7]) in Frankreich nicht nur reines Trimethylamin, sondern das käufliche *Mono- und Dimethylamin* enthaltende Produkt verwendet werden.

Zur *Bestimmung des Sodagehalts in Pottasche* wendet A. von Hasselt [8]) eine Methode an, welche darauf beruht, dass mit Kochsalz gesättigte Salzsäure noch Chlorkalium auflöst, während das Chlornatrium zurückbleibt.

Kaliumphosphat. J. L. W. Thudichum [9]) bespricht die be-

1) Bull. soc. chim. **34**, 627.
2) Bull. soc. chim. 1879 **1**, 384.
3) Arch. Pharm. [3], **16**, 140.
4) Dingl. pol. J. **238**, 74.
5) R. Soc. Proc. **30**, 198.
6) Compt. rend. **90**, 1348.
7) Dingl. pol. J. **236**, 504.
8) Z. anal. Ch. **19**, 156.
9) R. Soc. Proc. **30**, 278.

kannte Thatsache, dass Phosphate der Alkalien z. B. *Kalium*phosphat ihrer geringen Flüchtigkeit wegen in der Gasflamme nur schwierig die Metallspectra erkennen lassen. Sobald aber ein Chlorid, z. B. Zinkchlorid in die Flamme gebracht wird (welches Salzsäure entwickelt. Ref.) treten die Metalllinien lebhaft auf. Die Gegenwart von Phosphorsäure kann also die spectroscopische Prüfung auf Alkalien bedeutend beeinträchtigen und insbesondere Quantitätsschätzungen unmöglich machen.

Kaliumchromat. Zur Vermeidung des Alkaliverlustes bei der Fabrikation von Kaliumchromat machte C. S. Gorman [1]) praktische Vorschläge.

Analyse der Asche des Holzes zweier Eucalyptusvarietäten. Watson Smith [2]).

Schönit wird von F. W. Dupré und C. N. Hake [3]) durch Glühen mit Kalk in ein Gemisch von K^2SO^4, $CaSO^4$ und MgO überführt, aus welchem das Kaliumsulfat ausgelaugt wird.

Natrium. *Metall.* Die *thermische Ausdehnung* des Natriums bestimmte G. de Lucchi [4]) bei Temperaturen zwischen 0° und 91,7°.

Das Verhalten des *Natriums zu Quecksilberoxyd* untersuchte N. Beketoff [5]) in thermischer Beziehung. Es hinterbleibt ein der Hitze widerstehendes Oxyd Na^2HgO^2, welches durch Wasser leicht zersetzt wird.

Natrium im *Kohlensäurestrom* auf circa 400° erhitzt, erglüht indem es in Carbonat übergeht. N. Beketoff [6]).

Chlornatrium. Die beim Aufwerfen von Kochsalz auf glühende Kohlen entstehende *Blaufärbung der Flamme* rührt nach A. P. Smith [7]) von Chlorwasserstoff her. J. H. Gladstone machte Einwände geltend, welchen S. aber widersprach.

Natriumpentasulfid konnte H. Chapmann Jones [8]) nicht durch Zusammenschmelzen von Natrium mit überschüssigem Schwefel rein erhalten, da das Pentasulfid sich hierbei leicht in Tetrasulfid und Schwefel spaltet. Nur bei genügendem Ueberschuss kochenden Schwefels und langsamem Erkalten wurde beim nachherigen Auslaugen eine Lösung erhalten, welche Na:S im Verhältniss 2:5 besitzt. Beim Ausziehen mit Alkohol wird mehr Schwefel gelöst,

1) Monit. scient. [3] **10,** 586. Ch. Ztg.
2) Ch. Soc. J. 1880, 416.
3) Dingl. pol. J. **235,** 328.
4) Pogg. Beibl. **4,** 607.
5) Berl. Ber. **13,** 2392.
6) Berl. Ber. **13,** 2391; C.Bl. **11,** 611; Bull. soc. chim. **34,** 328.
7) Pogg. Beibl. **3,** 422 aus Nat. **19,** 483, 582; **20,** 5.
8) Ch. Soc. J. 1880, 461; Berl. Ber. **13,** 1500.

der im Vacuum später auskrystallisirt, während schliesslich amorphes Na^2S^5 hinterbleibt. Pentasulfidlösung nimmt in der Wärme viel Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder abscheidet; sie oxydirt sich sehr leicht unter Schwefelabscheidung zu Hyposulfit. Eine wässerige Lösung des Pentasulfids entwickelt beim Erwärmen Schwefelwasserstoff und es entsteht Hyposulfit $Na^2S^5 + 3H^2O = Na^2S^2O^3 + 3H^2S$.

Constitution des Pentasulfids. Cadmiumlösung oder Cadmiumcarbonat fällt aus Natriumpentasulfidlösung Cadmiumsulfid CdS und freien, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren Schwefel, wie diess auch Follenius im Gegensatz zu H. Schiff angab. Das Verhalten des Pentasulfids lässt es als Tetra-Thiosulfat Na^2SS^4 erscheinen; die leichte Umwandlung in Mono-Thiosulfat Na^2SSO^3 und weiter in Sulfat Na^2SO^4 weist darauf hin.

Die *Oxydation der Schwefelverbindnngen* in der *Rohsodalauge* bewirkt man in der Fabrik Rheinau [1]) bei Mannheim durch Zusatz von etwas Manganchlorür und Einpressen von Luft. Das sich bildende Superoxyd überträgt seinen Sauerstoff continuirlich an die Sulfide. Weldon [2]) beschrieb ein ähnliches Verfahren.

Zur Entschweflung der Sodalaugen wendet Scheurer-Kestner [3]) Zinkhydroxyd an.

Natriumnitrat. Die *krystallographischen Verhältnisse* der rhomboëdrischen Carbonate und des Natronsalpeters besprach G. Tschermak [4]).

Kalt gesättigte *Natriumbisulfitlösung* zersetzte sich nach G. A. Barbaglia und P. Gucci [5]) bei 7stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° unter Schwefelabscheidung nach der Gleichung $6NaHSO^3 = 3Na^2SO^4 + H^2SO^4 + S^2 + H^2O$. Ammonium- und Magnesiumbisulfid zersetzten sich in analoger Weise.

Natriumsulfat. Fabrikation. 45 Thle *Magnesiumsulfat,* 44 Thle *Kochsalz* und 22,5 Thle *Kieselsäure* sollen beim Erhitzen auf 470 bis 700° und nachherigem Aussetzen an die Luft *Chlor* (? Ref.) entwickeln, während Natriumsulfat und Magnesiumsilicat hinterbleibt. Wird statt Luft Dampf hinzugeleitet, so entwickelt sich aus der porösen Masse Chlorwasserstoff (Deutsches Patent). Monit. scient. [3] **10**, 1342.

Die *Zersetzuug von Natriumsulfat* durch Kalk und Wasser

1) Dingl. pol. J. [3] **235**, 299.
2) Monit. scient. [3] **10**, 794.
3) Monit. scient. [3] **10**, 332.
4) Wien. Anz. 1880, 167.
5) Berl. Ber. **13**, 2325.

beim Erhitzen unter höherem Druck (Verfahren von Hurter) findet nach Versuchen von G. Lunge und Reisz [1]) bei 5 Atm. Druck und weniger nur in geringem Maasse statt; bei 5—8,5 Atm. betrug sie 31,7 Proc. Höhere Drucke würden wohl bessere Resultate liefern, die aber für praktische Anwendung der Reaction im Grossen zu kostspielig würden.

Durch Bariumcarbonat und Aetzkalk lässt sich dagegen, wie Wartha fand, schon beim Kochen in offenen Gefässen eine vollständige Zersetzung erzielen. Versuche von Fries ergaben z. B. bei 1 Mol. Na^2SO^4, 1,5 Mol. gefälltem $BaCO^3$, 1,5 Mol. CaO und 16 Gew.Thle Wasser 99,3 Proc. der theoretischen Aetznatronmenge. Von geschlämmtem Witherit muss jedoch doppelt soviel angewandt werden, als von gefälltem Carbonat.

Die Zersetzung von Natronsalpeter durch kohlensaures Calcium, welche Walz und Lieber vorschlugen, ergab bei Versuchen von Schäppi [2]) sehr günstige Resultate; doch litten alle Gefässe, sogar Platin, bei dem Schmelzen bedeutende Zerstörung, so dass die Ausführung der Methode hierdurch sehr erschwert wird. Die Salpetersäure konnte grösstentheils regenerirt werden.

Soda. F. Gutzkow [3]) besprach die Darstellung von Soda aus Sulfat mittelst Kalk und Schwefel und behandelte die Frage, bis zu welchem Grade Natriumsulfat durch Calciumsulfit in Sulfit umgewandelt und Natriumsulfit durch Kalk kaustificirt wird.

Die fabrikmässige Herstellung und Verwendung der sog. *Ammoniaksoda* nach Solvay's, de Montblanc's und L. Gaulard's Patenten ist in Dingl. pol. J. **236**, 48 beschrieben.

Natriumbicarbonat des Handels fand A. Koster [4]) durch Ammoniumbicarbonat, wohl vom Ammoniaksodaprozess herrührend, *verunreinigt.*

Trinatriumphosphat Na^3PO^4, nicht aber Dinatriumphosphat Na^2HPO^4 ist nach A. Kossel's [5]) Diffusionsversuchen gegen Barytlösung in der Lösung diffundirbar.

Thenardit (natürliches Natriumsulfat) mit 99,67 % Na^2SO^4 wurde bei *Barnaul* (Gouv. Tomsk-Sibirien) in mächtigen Lagern gefunden und wird auf Soda verarbeitet. J. Biel [6]).

Natürliches *Glaubersalz* von grösster Reinheit wird nach E.

---

1) Dingl. pol. J. **238**, 69.
2) Dingl. pol. J. **238**, 69.
3) Dingl. pol. J. **236**, 148.
4) Arch. Pharm. [3], **17**, 31.
5) Pogg. Beibl. **3**, 467.
6) Pharm. Z. Russl. **19**, 104.

Paternó [1]) bei *Bompensieri* (Montedoro) in einer 2 Meter mächtigen Schicht abgebaut.

Lithium. Dass Lithium aus Chlorlithiumlösung *nicht* merklich in den *Organismus* übergeht, wenn die Haut mit derselben längere Zeit in Berührung ist, stellte G. Hüfner [2]) fest, indem er den Harn der betreff. Personen spectralanalytisch auf Lithium prüfte.

Ammonium. S. auch bei Stickstoff.

W. G. Mixter [3]) bestimmte die Dampfdichte verschiedener Ammoniumderivate und fand, dass Ammoniumacetat und -benzoat sich schon bei niederem Druck völlig in Ammoniak und Säure dissociirt. $SiFl^4 \cdot 2NH^3$; $BFl^3 \cdot NH^3$ und $SnCl^4 \cdot 2NH^3$ spalten sich über 300° in Ammoniak und die betreffenden Fluoride resp. Chloride. Beim Erhitzen in einer Reagenzröhre entwickeln diese Verbindungen erst alkalisch-, dann sauerreagirende Dämpfe.

Chlorammonium. Leeds [4]) und H. B. Cornwall [5]) fanden, dass titrirte Salmiaklösung im Dunkeln an Ammoniak verliert, eine Erscheinung welche mit den Nitrificationsversuchen Warington's etc. übereinstimmt.

Einige Eigenschaften des *Bromammoniums* untersuchte J. M. Eder [6]) in Hinsicht auf die Verwendung jenes Körpers in der Photographie. Das spez. Gew. des krystallisirten Salzes war 2,3270 bei 15°, das sublimirte hat 2,3394. Bei Luftzutritt aufbewahrt findet allmählig Gelbfärbung durch freiwerdendes Brom statt. Die Löslichkeit in Wasser und in Alkohol wurde bei verschiedenen Temperaturen geprüft, desgl. das spec. Gew. der Lösungen von verschiedener Concentration. Ein Luftstrom, welcher durch die Lösung geleitet wird, nimmt schon bei 16°, rascher bei höherer Temperatur Ammoniak fort. Bei der quantitativ verfolgten Dissociation der kochenden Lösung ergab sich, dass nur die ersten Destillate bromfrei waren.

ALKALI-ERDMETALLE.

Barium. *Metall.* Die Notiz Julius Donath's, dass das mittelst Quecksilber hergestellte sog. Barium ein *Bariumamalgam* ist [7]), steht auch Wien. Anz. 1879, 109.

---

1) Groth Z. **4**, 639.
2) Z. phys. Ch. **4**, 378.
3) Amer. Ch. J. **2**, 153.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 27.
5) Amer. Ch. J. **2**, 45.
6) Wien. Monatsh. 1880 **1**, 789; Wien. Anz. 1880, 237.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 51.

Krystallisirte Oxyde. G. Brügelmann [1]) setzte seine Untersuchungen über die Gewinnung krystallisirten *Calciumoxyds, Strontiumoxyds, Bariumoxyds* und *Zinkoxyds* durch Glühen der Nitrite fort und bestimmte die specif. Gewichte der Oxyde, welche bei den krystallisirten Oxyden sämmtlich etwas höher sind, als bei den amorphen.

Zur *fabrikmässigen Herstellung von Baryt* und *Schwefelzinkfarbe* fällt A. Rose [2]) die Schwefelbariumlösung durch eine Lösung von Zinkoxyd in Barytwasser.

Bestimmung. Frerichs' Methode *Barium* bei Anwesenheit von Strontium oder Calcium in essigsaurer Lösung durch Kaliumchromat zu bestimmen, kritisirte H. N. Morse [3]) und fand, dass zwar die Fällung recht vollständig sei, aber das Auswaschen nicht mit reiner verd. Essigsäure ausgeführt werden dürfe, sondern nur unter Zusatz von etwas Kaliumchromat.

Ueber das *Verhalten wasserfreier Erdalkalien* gegen *Schwefligsäureanhydrid* stellten K. Birnbaum und C. Wittich [4]) Versuche an. Die Erden wurden in Metallbädern erhitzt und trocknes SO^2 darüber geleitet. *Bariumoxyd* begann bei 200° das Gas zu absorbiren und wurde bei 230° nach vierwöchiger Wirkung zu $BaSO^3$ gesättigt. *Strontiumoxyd* sättigte sich schwieriger bei 290° und 6wöchigem Erhitzen. *Kalk* absorbirte erst von 400° an; es entstand kein neutrales Sulfit, sondern $6CaO \cdot 5SO^2$. Bei etwa 500° fand stärkere Absorption statt, aber das Product zerfiel wie bekannt in Sulfat und Sulfid. *Magnesia* absorbirte erst bei 326° (Bleibad); nach dreimonatlicher Einwirkung war das Gewicht constant, doch konnte keine bestimmte Verbindung erhalten werden.

Bariumsuperoxyd. Die Zersetzung des Bariumsuperoxyds bei dunkler Rothgluth im Vacuum prüfte Boussingault [5]). Bei etwa 450° findet bei gewöhnlichem Druck die Absorption von Sauerstoff statt, aber im Vacuum tritt bei derselben Temperatur die Dissociation ein.

Zur Bestimmung des mit Bariumsuperoxyd des Handels erhältlichen Wasserstoffsuperoxyds gab Armand Bertrand [6]) einen einfachen Titrirapparat an, bei welchem Jod- und Hyposulfitlösung

1) Z. anal. Ch. **19**, 283.
2) Dingl. pol. J. **237**, 255.
3) Amer. Ch. J. **2**, 176.
4) Berl. Ber. **13**, 651.
5) Ann. chim. phys. [5] **19**, 464.
6) Monit. scient. [3] **10**, 207; Bull. soc. chim. **32**, 148, 193.

benutzt werden. Die Reaction verlauft nach den Gleichungen: $BaO^2 + 2HCl = H^2O^2 + BaCl^2$ und $H^2O^2 + KJ = 2KHO + 2J$.

Wassergehalt des Hydrats. Berthelot's Angabe das Bariumsuperoxydhydrat enthalte nicht 7 Aq, wie er selbst früher fand, auch nicht 8 Aq, wie Schöne angab, sondern 10 Aq, bekämpft Em. Schöne [1]) durch neu angestellte Versuche, welche ergaben, dass zwischen + 5° und + 20° nur das Hydrat $BaO^2 + 8H^2O$ entsteht.

Strontium. *Cölestin* von Alexandrowsk am kaspischen Meer. Analyse von A. Frenzel [2]).

Calcium. *Krystallisirter Kalk.* In einem Kalkofen von Champigny fanden Alb. Levallois und St. Meunier [3]) kleine Würfel von wasserfreiem *Calciumoxyd.*

Die *steigende Löslichkeit des Kalks* in Wasser bei *Zunahme der Temperatur* bildet den Gegenstand einer ohne Autornamen in Arch. Pharm. [3] **17**, 153 mitgetheilten Notiz. Ein bei 32° F gesättigtes Wasser scheidet darnach bei Siedhitze 13 gr Kalk aus.

Chlorkalk. Ueber die Bildung und Constitution des Chlorkalks stellten G. Lunge und H. Schäppi [4]) Versuche an, welche sich auf den Einfluss des Wassergehalts des Kalkes auf die Chlorkalkbildung, auf die Einwirkung der Luft auf Chlorkalk bei höherer Temperatur, auf das Verhalten der Kohlensäure zu demselben und auf das Verhalten des im Chlorkalk enthaltenen Wassers beziehen. Die Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Völlig trocknes Kalkhydrat absorbirt viel Chlor; der stärkste Chlorkalk wird jedoch erzielt, wenn der Gesammtwassergehalt etwa 4 Procent über den Hydratwassergehalt hinausgeht. Der stärkste Chlorkalk, welcher dargestellt werden konnte, enthielt 43,42 Proc. bleichendes Chlor. In feuchter Luft gibt Chlorkalk bei etwa 80° viel Sauerstoff ab, aber kein Chlor; in trockner Luft wird bei 100° ausser Sauerstoff auch Chlor entwickelt. Kohlensäure treibt bei 70° fast alles Chlor aus dem feuchten Chlorkalk aus, welcher somit kein Chlorcalcium enthalten kann. Durch Erhitzen lässt sich aus Chlorkalk alles Wasser austreiben, ohne dass eine Unterbrechung des Wasseraustritts im Verhältniss von 2:1 eintritt, wie Stahlschmidt's Formel voraussetzt, nach welcher $^2/_3$ des Wassers als Hydratwasser, $^1/_3$ als Hydroxyl in der Verbindung HO-Ca-OCl enthalten ist.

Dicalciumphosphat löst sich nach A. Millot [5]) in ammonia-

1) Berl. Ber. **18**, 803.
2) Groth Z. **5**, 282.
3) Compt. rend. **90**, 1566.
4) Dingl. pol. J. **237**, 63.
5) Bull. soc. chim. **33**, 194; Pharm. Z. Russl. **19**, 472.

kalischem Ammoniumcitrat leicht auf. Durch Kochen mit Wasser wird jenes Phosphat derart zersetzt, dass saures Phosphat in Lösung geht, während Tricalciumphosphat im Rückstand bleibt. Wird eine Lösung von Tricalciumphosphat in Essigsäure auf 50—60° erhitzt, so erhält man zweibasisches Phosphat mit 3 Mol. Wasser. Natriumphosphat, Chlorcalcium und Essigsäure liefern in der Kälte Dicalciumphosphat mit 5 Mol. Wasser.

Tricalciumphosphat und Schwefelsäure. Jul. Post [1]) theilte vorläufig mit, dass seine Versuche die Kolb'sche Ansicht über die Zersetzung von 1 Mol. Tricalciumphosphat durch 2 Mol. Schwefelsäure, als höchst wahrscheinlich erscheinen lassen; hiernach werde also zunächst die äquivalente Menge Phosphorsäure frei, welche dann auf unangegriffenes Tricalciumphosphat langsam zersetzend einwirke. Die angewandte Schwefelsäure hatte 19,8 Proc.

Calciumcarbonat. Zur Auflösung von 1 gr *Calciumcarbonat* sind nach Armand Bertrand [2]) folgende Mengen von gelösten Ammoniumsalzen nöthig: 13,980 gr. NH^4Cl, 8,380 gr. $(NH^4)^2SO^4$ und 14,438 gr. NH^4NO^3.

Calciumcarbonat und Ammoniumsalze. Die Zersetzung von *Ammoniumsalzen* durch *Calciumcarbonat* untersuchte Nivet [3]) im Hinblick auf die Vorgänge im Erdboden.

Pelagosit. Ueberzug auf Dolomit an der Meerküste von Pelagosa. G. Tschermak [4]).

Magnesium. *Metall. Magnesiumkrystalle,* welche Dumas dargestellt hatte, untersuchte Des-Cloizeaux [5]) krystallographisch. Hauptform ist das hexagonale Prisma.

Lösungsgeschwindigkeit. N. Kajander [6]) untersuchte die Umstände, von welchen die Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschiedenen Säuren abhängt.

Ueber die *Spectra des Magnesiums und Lithiums.* G. D. Liveing und J. Dewar [7]).

Ch. Fievez [8]) untersuchte die *Veränderungen*, welche das *Spectrum des Magnesiums* bei Variation der Funkenintensität erleidet und kommt zu dem Schluss, dass derartige Ursachen die Linien ebenso, wie man im Sonnenspectrum fand, verändern können und dass doch nur eine physikalische Wirkung vorliegt, ohne dass,

1) Berl. Ber. **13**, 57.
2) Monit. scient. [3] **10**, 477.
3) Compt. rend. **90**, 1216.
4) Groth Z. **5**, 266.
5) Compt. rend. **90**, 1101.
6) C.Bl. 1880, 612; Z. rusk. chim. obs. **12**, 3; Bull. soc. chim. **34**, 325.
7) R. Soc. Proc. **30**, 93.
8) Bull. Acad. Belg. **50**, 91 (78).

wie Lockyer glaubt eine Dissociation des chemischen Elementes angenommen werden müsse.

Das *pyrometrische Verhalten der Magnesia* und des *Kalks*, sowie deren Anwendung als *Entphosphorungsmittel* untersuchte Karl Bischof [1]).

Die *Erkennung der Magnesia* [2]) mit Hülfe des Spectroscops, die Aenderung einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und die Absorptionsspectra zahlreicher Theerfarbstoffe etc. wurden von F. v. Lepel [3]) näher geprüft.

Bestimmung. Grössere Mengen von *Chloralkalien*, deren Gegenwart die Magnesiabestimmung ungenau machen sind nach Fr. Muck [4]) durch Ausziehen des Abdampfrückstands mit concentrirter Salzsäure und Filtration durch Glasperlen zu beseitigen, da jene Chloride dann grösstentheils ungelöst bleiben.

Magnesia carbonica des Handels wurde in verschiedenen Proben von R. Otto und G. Gäbler [5]) auf Reinheit untersucht.

Magnesia alba. Zusammensetzung. K. Kraut [6]).

Mineralien. Dolomit von Teruel in Spanien. Analyse von A. Brun [7]).

Dolomit von Kuchelbad. Analyse von F. Stolba [8]).

Struvit aus Ballarat (Victoria) im Magnesium-Ammoniumphosphat. Analyse von Mac Ivor. G. vom Rath [9]).

Hannayit, ein neues ebenfalls im Guano gefundenes Mineral ist nach Mac Ivor etwa $Mg^3P^2O^8 + 2(NH^4)H^2PO^4 + 8H^2O$. *Newberyit*, ein neues ammoniakfreies Phosphat ist $Mg^2H^2P^2O^8 + 6H^2O$.

Beryllium. L. F. Nilson und Otto Petterson [10]) setzten ihre Untersuchung über das *Atomgewicht des Berylliums* fort. Zur Feststellung des Aequivalents diente die Analyse des Sulfats, welches ein neutrales schön krystallisirtes Salz von der Formel $Be^2O^6 \cdot 3SO^3 + 12H^2O$ bildet. Das Aequivalent ergab sich als Mittel von 4 gut stimmenden Versuchen zu 4,552 (O=8) und wenn die Erde Be^2O^3 ist, so hat das Beryllium das Atomgewicht 13,65. Weiter bestimmten die Vff. die *specif. Wärme* des Berylliummetalls bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 300°; sie ergab sich zu 0,4246 bei 0—100° und 0,5060 bei 300°. Die *Atomwärme* des

1) Dingl. pol. J. **236**, 136.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 61.
3) Dissertat. Greifswald, bei F. W. Kunicke 1877; Pogg. Beibl. **3**, 360.
4) Z. anal. Ch. **19**, 140.
5) Arch. Pharm. [3], **17**, 96.
6) Arch. Pharm. [3], **17**, 252.
7) Groth Z. **5**, 104.
8) C.Bl. 1880, 632.
9) Groth Z. **4**, 425.
10) Berl. Ber. **13**, 1451; Compt. rend. **91**, 168.

Berylliums ist bei Annahme von Be^2O^3 ganz dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechend. Beryllium passt vorerst mit seinem Atomgewicht 13,65 ebensowenig in das periodische System wie Tellur.

Der Ansicht Nilson's und Pettersson's über das Atomgewicht des Berylliums und die Dreiwerthigkeit desselben gegenüber hält Lothar Meyer [1]) daran fest, dass Beryllium zweiwerthig und sein Atomgewicht 9,10 ist. Die Bestimmung der specifischen Wärme bei steigender Temperatur veranlasst uns das Beryllium in eine Klasse mit Bor, Silicium und Diamant zu reihen, welche bei niederer Temperatur nicht die normale Atomwärme zeigen. Die Zunahme der specif. Wärme wächst anfangs mit steigender Temperatur, wird aber dann immer kleiner und sehr klein bei den Wärmegraden, innerhalb welchen das Element die Dulong und Petit'sche Regel erfüllt. Die metallische Natur des Berylliums spricht nicht gegen diese Einreihung, da auch Mg, Al und vermuthlich auch Li eine zu kleine Wärmecapacität zeigen und also die normale Wärmecapacität der Metalle nicht ausnahmslos erscheint. Für Beryllium wird diese Ausnahme um so weniger auffällig als es ein *sprödes* Metall ist.

Andererseits spricht gegen die Annahme $Be^{III} = 13,65$ die Thatsache, dass dann die Atomwärme sogar grösser wie die des Silbers wäre, was für ein Element mit kleinem Atomgewicht nicht zu erwarten ist.

L. F. Nilson [2]) bekämpfte weiterhin die Schlüsse von L. Meyer über das Atomgewicht und die Valenz des *Berylliums* und ist der Ansicht, dass weder Er = 166 noch Yb = 173 in die Gruppe III des Systems passen und dass bei L. Meyers Annahme $Be^{II} = 9,1$ das Beryllium von allen Elementen der ersten Reihe das einzige seie, welches von den benachbarten Grundstoffen der zweiten Reihe mit weniger als 16 differirt. Die Bestimmungen Weber's bezüglich des Bors und Siliciums seien nicht massgebend, da die betreffenden Präparate unrein waren. Auch die Molecularwärme der Beryllerde spricht für die Formel Be^2O^3 und das Atomgewicht Be = 13,65 (genau gleich der Hälfte des Aluminiums: 27,3).

Indium. Das *Vorkommen von Indium* und *Thallium* in norwegischen Mineralien (In auch in Blende von Neudorf am Harz und Th in Joachimsthaler Uranpecherz) wurde von S. Wleugel [3]) beobachtet, indem er die gepulverten Mineralien mit bromhaltiger

---

1) Berl. Ber. **13**, 1780.
2) Berl. Ber. **13**, 2035.
3) Groth Z. **4**, 520.

Salzsäure löste und mit Ammoniaküberschuss fällte. Der Niederschlag wurde dann im Spectroscop geprüft.

ERDMETALLE.

Aluminium. Das *Atomgewicht* des Aluminiums bestimmte J. W. Mallet [1]) auf drei verschiedene Arten, durch Glühen von Ammoniumalaun, durch Bestimmung des Broms in Aluminiumbromid und durch Messung des Wasserstoffs, welchen aus Bromid und Natrium dargestelltes Aluminium mit Natronlauge entwickelt. Auch wurde das beim Verbrennen des Wasserstoffs entstandene Wasser gewogen. Als Mittel von dreissig Versuchen ergab sich Al = 27,032 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0045. Der von Dumas beobachtete Wasserstoffgehalt des Aluminiums ergab sich zu 0,000010 grm für die angewandte Menge und fällt vollkommen in die Fehlergrenze.

Aluminium gibt nach Dumas [2]) beim Erhitzen im Vacuum bis zum Schmelzen *Wasserstoffgas* ab. 200 gr Aluminium (=80 cc) gaben 89,5 cc Gas bei 17° und 755 mm Druck. Das Gas bestand aus 88,0 H und 1,5 CO^2. *Magnesium* gab das 1½fache seines Volumes an Gas, welches 28,1 cc Wasserstoff, 1,9 Kohlenoxyd und 1,5 Kohlensäure (zusammen 31,5 cc Gas aus 40 gr Magnesium) enthielt.

Ueber die *electromotorische Kraft* des Aluminiums. L. Malavasi [3]).

Passivität. Da Aluminium bei Berührung mit conc. Salpetersäure gleich dem Eisen einen »passiven« Zustand annimmt und dann mit gewöhnlichem Aluminium in Contact einen galvanischen Strom erzeugt, so construirte F. Wöhler [4]) ein Element, welches ausserhalb der Thonzelle Aluminiumblech in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge enthält, während ein anderer Aluminiumblechcylinder sich in der mit concentrirter Salpetersäure gefüllten Thonzelle befindet. Man könnte auch Zink statt des äusseren Aluminiumcylinders verwenden.

Bei *Berührung mit Zink* erweist sich Aluminium als das electropositivere Metall, in verdünnter Säure ist es negativer. Eine mit Oel und Bimstein geputzte Aluminiumplatte ist beim Contact

1) R. Soc. Proc. **30**, 329, 574.

2) Compt. rend. **90**, 1027; Arch. Pharm. [3] **17**, 309; Journ. Pharm. et de Chemie [5] **2**, 11.

3) Pogg. Beibl. **4**, 64.

4) Ann. Ch. **204**, 118; C.Bl. 1880, 642; Gött. Nachr. 1880, 441.

mit Zink positiv, aber negativ, wenn die Platte mit Wasser gereinigt und an der Sonne getrocknet wurde. L. Malavasi [1]).

Die bekannte Thatsache, dass gefälltes Aluminiumhydroxyd bei monatelangem Verweilen unter Wasser ohne seine Zusammensetzung zu ändern in Säuren schwerlöslich oder unlöslich wird, veranlasst D. Tommasi [2]) zur Annahme einer isomeren Modification des Aluminiumhydroxyds.

Zur *Erkennung der Thonerde* neben Kieselsäure empfiehlt Beckmann [3]) statt der meist unreinen Natronlauge *Barytlösung* anzuwenden, welche Thonerde auflöst, nicht aber Kieselsäure. Salmiak scheidet die Thonerde wieder aus. Vauquelin's Angabe Baryt löse Thonerde nur unvollständig, sei unrichtig.

Zur *Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd* reducirt Ed. Donath [4]) die fast neutrale Flüssigkeit durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumhyposulfit bis zur völligen Farblosigkeit und giesst sie langsam in überschüssige fast kochende und mit etwas Ammoniak versetzte Cyankaliumlösung, wobei das Eisen in Ferrocyankalium resp. Ammonium übergeht und die Thonerde ebenfalls gelöst bleibt. Die rasch abgekühlte Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und schliesslich aus ihr die Thonerde durch Ammoniumcarbonat gefällt. Ist der Niederschlag von Eisen noch gelblich gefärbt, so löst man die Thonerde in mit Wasser verdünnter Salzsäure, wobei das Eisen als berlinerblauartiger Körper zurückbleibt. Belege sind beigefügt. Bei geringem Eisengehalt ist die erste Fällung bereits völlig ausreichend.

Dampfdichte von Chloriden. Aluminiumchlorid und Eisenchlorid zeigen bekanntlich in Dampfform die der Formel M^2Cl^6 entsprechende Dichte, desgl. der Zinnchlorürdampf gemäss der Formel Sn^2Cl^4. Da jedoch von Fittig u. A. vermuthet wird, dass bei genügend hoher Temperatur die Dichte nicht mehr den verdoppelten Formeln, sondern den Formeln $AlCl^3$, $SnCl^2$ etc. entspreche, stellten Victor Meyer und H. Züblin [5]) darauf bezügliche Versuche an, die aber sehr erschwert waren, da Eisenchlorid und Aluminiumchlorid schon unter 700° in einer Stickstoffatmosphäre Chlor entwickelten; auch *Zinkchlorid* und *Zinnchlorür* und *Magnesiumchlorid* gaben bei heller Gluth Chlor ab. Die Anwesenheit von Sauerstoff war bei den im Platinapparat ausgeführten Versuchen ausgeschlossen; mittelst Jodkaliumstärke wurde das austretende Gas auf Chlor geprüft.

---

1) Pogg. Beibl. **4**, 64.
2) Compt. rend. **91**, 231; Berl. Ber. **13**, 1976.
3) Pharm. Z. Russl. **19**, 271.
4) Wien. Monatsh. 1880, 785.
5) Berl. Ber. **13**, 811.

Bei *Zinnchlorür* gelang es jedoch geeignete Temperaturen zu finden, bei welchen noch kein Chlor frei wurde und doch das Molecül, welches bei 697° noch Sn^2Cl^4 war, bereits in $SnCl^2$ gespalten sein musste. So wurde bei 880° die Dichte zu 6,67, bei 970° zu 6,23 gefunden. (Ber. für $SnCl^2$: 6,53; für Sn^2Cl^4: 13,06.) Die früher in Zweifel gezogene Angabe Rieth's, welcher 7,47 und 6,88 gefunden hatte, erklärt sich also durch Anwendung hoher Temperatur.

Aluminumsulfat. Durch Glühen von Ammoniumalaun und Auslaugen mit Wasser erhielt P. Marguerite [1]) ein neues *Aluminiumsulfat* Al^2O^3, $2SO^3 + 12H^2O$, welches in Rhomboedern krystallisirt und in kaltem Wasser löslich ist. Dasselbe Salz entsteht auch durch Zusatz von Zink oder Thonerde zur Lösung des Alauns.

Alaun. Ueber das Wachsen und Abschmelzen von Alaunkrystallen in Lösungen isomorpher Substanzen. Fr. Klocke [2]).

Hemiedrie der Alaune. Lecoq de Boisbaudran [3]).

Ueberwachsung von Alaunen. C. Carr Robinson [4]) führte Versuche aus über das Verhalten von Krystallen verschiedener Alaune in gesättigten Lösungen anderer Alaune.

Alfred Polis [5]) stellte Versuche über den *kubischen Alaun* und die *Accomodation der Chromalaune* an. Zunächst beschrieb Vf. das von ihm angewandte Verfahren schön ausgebildete isolirte Krystalle zu ziehen. Die Kopp'sche Methode (mit Kaliumcarbonatzusatz) kubischen Alaun darzustellen ergab fast undurchsichtige Würfel, das von Hauer'sche Verfahren (mit Ammòniakzusatz) lieferte bessere, aber immer noch trübe Krystalle, dagegen gaben 250 gr Alaun in 800 cc Wasser bei 25—30° gelöst mit 45—55 gr Natriumcarbonat beim freiwilligen Verdunsten farblose Octaeder mit Würfelflächen, welche beim Fortwachsen der Krystalle in 74—92 Tagen völlig in Würfel übergingen. In solcher Lösung wachsen an Alaunoctaëder sofort Würfelflächen an und es entstehen Mittelkrystalle. Auch gelang es in solcher Lösung Chromalaunoctaëder mit einem Würfel farblosen Alauns zu überwachsen. Ein Chromalaunwürfel, dessen Kern natürlich ein Kalialaunwürfel war, konnte von einem Kalialaunoctaeder überwachsen werden. Ebenso erhielt Vf. Würfel von *Selensäurekalialaun*, *Ammoniumchromalaun* und *Thalliumchromalaun*.

Zur Conservirung thierischer Stoffe, besonders des Bluts für Agriculturzwecke empfiehlt E. Vautelet [6]) *Aluminiumbisulfat und Salpetersäure.*

1) Compt. rend. **90**, 1354.
2) Pogg. Beibl. **8**, 61.
3) Groth Z. **4**, 402; Compt. rend. **88**, 360.
4) Groth Z. **4**, 639.
5) Berl. Ber. **13**, 360.
6) Compt. rend. **90**, 1365.

Aluminiumcarbonat? Um die Angabe Urbain's und Renoul's zu prüfen, wonach Ammoniumcarbonat aus kalter Alaunlösung die Verbindung $2Al^2O^3 + CO^2 + 8H^2O$ abscheide, wiederholte Max Barth [1]) diesen Versuch unter Anwendung von Aluminiumchlorid, erhielt aber ein 4,92 Proc. ammoniakhaltiges Product von wechselnder Zusammensetzung, welches wohl ein Gemenge von Aluminium-Ammoniumcarbonat mit Thonerdehydrat ist. Da U. und R. ihr Präparat nicht auf Ammoniak geprüft haben, so ist die Existenz eines reinen Ammoniumcarbonats noch nicht bewiesen.

Ultramarinverbindungen. Zwei grössere Abhandlungen von Karl Heumann [2]) über Ultramarinverbindungen lieferten die Belege und sonstige Details über die im vorigen Jahresbericht 1879 S. 58 u. f. bereits vorläufig mitgetheilten Untersuchungen. Aus dem am Schlusse der Abhandlungen gegebenen Resumé entnehmen wir noch, dass Silberultramarin aus Blau von drei verschiedenen Fabriken und aus einem aus Grün durch Erhitzen in Salzsäuregas vom Vf. selbst bereiteten Blau fast die gleiche Zusammensetzung hatten. In allen Producten war $\frac{1}{3}$ des Silbers fester gebunden wie die beiden übrigen Drittel. Auch gelang es ein Ultramarin herzustellen, in welchem $\frac{1}{3}$ des Natriums durch Silber ersetzt war. Ausser Kaliumultramarin wurde auch ein prächtig blaues und ein pfirsichblüthrothes *Lithiumultramarin* dargestellt.

Aus einer Reihe von Analysen welche von dem Vf., von R. Hoffmann und de Forcrand mit Material aus verschiedenen Fabriken ausgeführt wurden, berechnet sich nach Abzug von Wasser und Thonrückstand das für alle der kieselarmen Reihe angehörenden Ultramarine gemeinsame Atomverhältniss $M'^{2,9}\ Al^{2,2-2,5}\ Si^{2,4-2,6}\ SO^{9-11}$, welches wegen des unvermeidbaren Ueberschusses an Al und Si mit grösster Wahrscheinlichkeit als $M'^{3}\ Al^{2}\ Si^{2}\ O^{8,4-8,7}$ anzusehen ist. Ein besonders hergestelltes, von Sauerstoffverbindungen des Schwefels völlig freies prachtvolles Blau enthielt den Schwefel als Disulfid, woraus die Formel $M'^{4}Al^{4}Si^{4}O^{16,8-17,4} \cdot M'^{2}S^{2}$ oder $2M'^{3}Al^{2}Si^{2}O^{8,4} \cdot M^{2}S^{2}$ gefolgert werden muss. Mit dieser Formel tritt das reinblaue Ultramarin und seine Derivate wie Silber- und Kaliumultramarin etc. in eine Reihe mit den Mineralien der Lasursteingruppe. Vf. widerlegt eingehend die seitherigen Theorien insofern sie obiger Formel entgegenstehen und bespricht dann die Entstehung des künstlichen und natürlichen Ultramarins und der Mineralien der Lasursteingruppe. Die Bildung des Ultramarins aus

---

1) Ann. Ch. **202**, 372.

2) Ann. Ch. **201**, 262; **203**, 174.

Thon und seine Beziehungen zu jenen Mineralien ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Kaolin	$H^2Al^2Si^2O^8 \cdot H^2O$
Kaolin mit Soda geglüht / Nephelin	$Na^2Al^2Si^2O^6$
Hauyn (Nosean)	$2Na^2Al^2Si^2O^8 \cdot Na^2SO^4$
Reducirter Hauyn / Weisses Ultramarin	$2Na^2Al^2Si^2O^8 \cdot Na^2S$
Blaues Ultramarin	$2Na^2Al^2Si^2O^8 \cdot Na^2S^2$
Sodalith	$3Na^2Al^2Si^2O^8 \cdot 2NaCl$.

Ultramarinroth, durch wiederholtes Erhitzen von Violett in Salzsäuregas auf 150° dargestellt, wurde von P. G. Silber [1]) frei von blauen oder violetten Körnern erhalten. Bei stärkerem Erhitzen entstand das bekannte schmutziggelbe Ultramarin, welches auch aus dem fertigen Roth durch Erhitzen an der Luft über 360° gebildet wird. Vf. analysirte unter Anwendung der Hofmann'schen Jodmethode das als Ausgangsmaterial dienende Blau der *kieselreichen* Reihe, sowie das daraus gewonnene Violett, Roth und Gelb. Hieraus geht hervor, dass beim Uebergang des Blau in gelb genau die Hälfte des Natriums austritt. Für das Roth stimmen die Zahlen auf die Formel $Si^6Al^4Na^8S^3O^{22}$ und der Uebergang des Blau in Roth lasse sich durch die Gleichung $Si^6Al^4Na^6S^4O^{20} + 2O = Si^6Al^4Na^8S^3O^{22} + Na^3 + S$ darstellen.

Mineralien. Rother und blauer *Spinell* vom Isergebirg. Die Analysen von J. V. Janovsky [2]) ergab $MgAlO^4$.

Spinell von Piriolo in Calabrien. Analyse von F. Mauro [3]).

Die künstliche Reproduction des Spinells und Korunds gelang Stan. Meunier [4]) durch Ueberleiten von Wasserdampf über ein erhitztes Gemisch von Aluminiumchlorid und Magnesium.

Alumit aus Bennewith im Oligocön. Analysen. H. Credner [5]).

Childrenit von Tavistock ist nach S. L. Penfield [6]) $Al^2P^2O^8 + 2R(OH)^2 + 2H^2O$ (R=Fe, Mn, Ca).

Ueber die Beziehung des Childrenits zum *Eosphorit* s. G. J. Brush und E. S. Dana [7]).

In von Topas eingeschlossener Flüssigkeit fanden Th. Erhard und A. Stelzner [8]) den kritischen Punkt bei 29°, woraus auf die

1) Berl. Ber. **13**, 1854.
2) Berl. Ber. **13**, 142.
3) Groth Z. **4**, 388.
4) Compt. rend. **90**, 701.
5) Groth Z. **4**, 629.
6) Sill. amer. J. [**3**], **19**, 315; Groth Z. **4**, 614.
7) Groth Z. **4**, 615.
8) Pogg. Beibl. **3**, 255.

Beimengung eines schwerer condensirbaren Gases als Kohlensäure geschlossen wird, für welche nach Andrews 30,92° gefunden werden musste.

Erden des Samarskit. C. Marignac [1]) berichtete über seinen *methodischen Gang* bei der Untersuchung des amerikanischen Samarskits. Derselbe enthält *Yttrium* und *Terbium*, ferner eine *neue einstweilen mit Yα bezeichnete Erde*, deren Aequivalent viel höher als das der Yttererde ist, während sie sich von Ytterbinerde durch grössere basische Eigenschaften auszeichnet. Vielleicht ist Yα identisch mit einer von Delafontaine im Samarskit beobachteten ytterbinähnlichen Erde. Der in Kaliumsulfat schwer lösliche Theil der Erden des Samarskits enthielt noch *eine weitere Erde Yβ* vom Aequivalent 115,6. Ihre Lösungen zeigen im Blau und Violett höchst characteristische Absorptionslinien, welche mit denjenigen des *Decipiums* von Delafontaine und den Linien des von Lecoq de Boisbandran *Samarium* genannten Elementes *identisch* sind. Vf. hält die Metalle dieser *drei Erden* Yβ, De und Sa für *zweifellos identisch* und acceptirt den Namen *Decipium*, welchen der erste Entdecke dem Elemente gab.

Cerium. Bestimmung. *Cer* bestimmt F. Stolba [2]) indirect durch Titrirung der im Oxalat enthaltenen Oxalsäure durch Permanganat. (Uebrigens soll Ceroxydul selbst Permanganat entfärben.) Belege fehlen.

Neutrales Cerwolframat $CeWO^4(Ce = 92)$ oder $Ce^2(WO^4)^3$ $(Ce=138)$ erhielten Alfonso Cossa und Mario Zecchini [3]) beim Eingiessen von Ceriumsulfatlösung in eine kalte Lösung von neutralem Natriumwolframat als Niederschlag welcher bei 100° 5,01 % Wasser entsprechend der Formel $CeWO^4 + H^2O$ ergab. Nach vierstündigem Glühen besass die schwefelgelbe krystallinische Masse die Dichte 6,514 bei 12° und die specif. Wärme 0,0802. Da für Scheelit, $CaWO^4$, die specif. Wärme zu 0,1005 und 0,0967 gefunden worden ist, so schliesst Vf., dass das Ceriumwolframat eine analoge Constitution hat und der Formel $CeWO^4$ entspricht. Hieraus ergibt sich dann weiter, dass *Cerium* = 92 und *bivalent* ist. (Hillebrand [4]) hatte aus der specif. Wärme des Metalls das Atomgewicht 138 abgeleitet.)

---

1) Compt. rend. **90**, 899; Arch. sc. ph. nat. [3], **3**, 413; Ann. chim. phys. [5] **20**, 535.
2) Z. anal. Ch. **19**, 194 aus Sitz.ber. der böhm. Gesellsch. d. Wissenschaft. 1879.
3) Gaz. ch. it. **10**, 225, 467; Berl. Ber. **13**, 1861.
4) Pogg. Ann. **158**, 71.

Didymsulfat und Natriumwolframat lieferten beim Mischen ihrer Lösungen *Didymwolframat* $DiWO^4$ resp. $Di^2(WO^4)^3$ (Di 96 resp. 144) als röthlichweissen Niederschlag, der beim Glühen zu einer rosenrothen Masse schmolz, deren specif. Gewicht zu 6,69 und deren specif. Wärme 0,0831 ist. Das *Didym* fungirt also auch hier wie das Cer als *bivalentes* Element, da sich aus $DiWO^4 = 344$ die Zahl 28,58 als Molecularwärme berechnet, welche der für neutrale Wolframate eines bivalenten Atoms 28,8 sehr nahe kommt.

Vorkommen. Cerium fand Mayençon [1]) in den Gesteinen des Kohlenterrains von St. Etienne.

Verbreitung von Cerium, Lanthan und Didym in den Mineralien. A. Cossa [2]).

Cerium, Lanthan und Didym hat A. Cossa [3]) schon früher in der Asche der Gerste, des Tabaks etc. aufgefunden; jetzt theilt er mit [4]) dass Schiaparelli und Perroni auch in der Asche von 600 Kilo Harn diese Erden gefunden haben. Letztere gaben selbst eine vorläufige Beschreibung [5]) ihrer Untersuchung und beabsichtigen das Vorkommen von Lithium, Caesium, Rubidium etc. im menschlichen Organismus weiter zu controliren.

Decipium. Marc Delafontaine [6]) begann die speciellere Beschreibung des Decipiums und seiner Verbindungen. Der vorliegende Theil der Abhandlung behandelt zunächst das Vorkommen, die Gewinnung, das Absorptionsspectrum, Eigenschaften, Bestimmung und Atomgewicht der Erde. (Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 78.) Die Salze sind farblos, das Absorptionsspectrum besteht aus vier Banden im Blau und Violett. Von Yttrium, Ytterbium, Erbium, Philippium und Scandium unterscheidet sich das Decipium durch die Unlöslichkeit seines Formiats in Wasser und diejenige des Kaliumdoppelsulfats in Kaliumsulfat. Von Thorium und Cer unterscheidet es die Löslichkeit des geglühten Oxyds in verdünnten Säuren. Am nächsten steht es dem *Lanthan*. Das Oxyd DpO ist eine starke Base, weiss, doch nach dem Glühen schwach gelblich. Das Hydrat DpO, H^2O bildet einen gelatinösen Niederschlag; das Oxalat ist amorph, das Sulfat krystallisirt als $3DpSO^4 + 8aq$ und als $DpSO^4 + 3aq$. Weiter sind noch Formiat, Acetat und Jodat beschrieben.

Philippium fand Marc Delafontaine [7]) im Euxenit von Mitchell County, welcher den Samarskit begleitet. Neuere Bestimmungen

1) Compt. rend. **91**, 669.
2) Pogg. Beibl. **4**, 43; Jahresb. f. r. Ch. 1879, 62.
3) Gaz. ch. it. **9**, 118.
4) Gaz. ch. it. **10**, 465.
5) Gaz. ch. it. **10**, 390.
6) Arch. sc. ph. nat. [3], **3**, 250.
7) Arch. sc. ph. nat. [3], **3**, 246.

ergaben für die Philippinerde das etwas höhere Aequivalent 98 bis 100. Vf. hält es für unzweifelhaft, dass der Samarskit ausser Philippinerde auch ein wenig der sog. Erde X enthält.

Bastnäsit von Colorado ist nach W. J. Comstock[1]) nach der Formel $R^2Fl^6 + 2R^2(CO^3)^3$ worin R = Ce, La und Di.

Tosynot von gleichem Fundort hat die Zusammensetzung $(Ce, La, Di)^2Fl^6$.

L. F. Nilson und Otto Petterson[2]) bestimmten die *Molecularwärme* und *Molecularvolumina* **zahlreicher seltener Erden** und ihrer wasserfreien und wasserhaltigen Sulfate und erwähnen ferner die magnetischen Eigenschaften seltener Erden.

M. Delafontaine[3]) besprach die seit 1878 proclamirten zehn neuen Elemente der Erdmetallgruppe: *Mosandrium, Philippium, Ytterbium, Decipium, Scandium, Holmium, Thulium, Samarium* und noch *zwei ohne Namen*, im Hinblick auf die Möglichkeit, dass vielleicht einige identisch seien. Ytterbium, Decipium, Philippium schienen dem Vf. definitiv in die Literatur aufzunehmen, Scandium ist ihm unbekannt, und die übrigen Erden bedürften noch eines genaueren Studiums. *Philippium* sei mit Soret's *Metall X* und Cleve's *Holmium identisch*, welcher Namen zu löschen wäre. Im Euxenit von Nord-Carolina beobachtete Vf. eine strohgelbe Erde mit dem Aequivalent circa 90 ohne Absorptionsspectrum. Dieselbe scheint kein Gemenge zu sein.

J. L. Soret[4]) beschrieb eingehend die *Absorptionsspectra* des *Erbiums, Holmiums, Didyms* und des *Metalles Yβ* nach Marignac. Letzteres ist ohne Frage identisch mit dem *Samarium* und vielleicht auch mit dem *Decipium* Delafontaine's. Den von Cleve gegebenen Namen *Holmium* für die von *Soret* zuerst entdeckte Erde X acceptirt Letzterer.

P. F. Clève[5]) erwähnt, dass er das *alte Erbium* als aus drei Erden bestehend erkannt hatte, deren Metalle er *Thulium, Erbium* und *Holmium* nannte und gibt zu, dass letzteres identisch sei mit dem Metall *X* von *Soret, nicht aber mit dem Philippium* Delafontaine's.

Ueber *Thuliumverbindungen* theilt Clève weiterhin mit, dass das Oxyd weiss und die Salze farblos seien und trotzdem in Lösung zwei starke Absorptionsstreifen (im Roth und Blau) zeigen. Für das noch etwas Erbium und Ytterbium enthaltenden Oxyd ergab

1) Sill. amer. J. [3], **19**, 390.
2) Berl. Ber. **13**, 1459; Compt. rend. **91**, 232.
3) Compt. rend. **90**, 221.
4) Compt. rend. **91**, 378.
5) Compt. rend. **91**, 328.

sich als Moleculargewicht im Maximum 129,8 (RO); das *Atomgewicht des Thuliums* ist aus der Oxydformel Tm^2O^3 berechnet 170,7.

Ueber die Eigenschaften der *wahren Erbiumverbindungen* gab P. F. Clève[1]) einige nähere Mittheilungen. Die völlige Reindarstellung war wegen Mangel an Material noch nicht möglich, doch enthielt die Erde nur noch Spuren von Thulium und Holmium. Die *wahre Erbinerde* ist durch ihre rothe Farbe und das Absorptionsspectrum ihrer Lösungen charakterisirt. Im sog. Erbin von Bunsen und Höglund etc. bildet sie nur den kleineren Theil, der grössere Theil jener Erde bestand aus *Ytterbium.* Das Atomgewicht des reinen Erbiums wurde zu 166 festgestellt und das specif. Gewicht der Erde ist 8,64. Die Salze sind schön roth gefärbt und krystallisiren meist gut. Angeführt sind folgende derselben: Nitrat $Er^2(NO^3)^6 + 10H^2O$; Sulfat mit $8H^2O$; Doppelsulfate $Er^2K^2(SO^4)^4 + 4H^2O$ und $Er^2(NH^4)^2$ $4SO^4 + 8H^2O$; Selenit Er^2O^3, $4SeO^2 + 5H^2O$; Oxalat $Er^2(C^2O^4)^3 + 9H^2O$; Formiat $Er^2(CHO^2)^6 + 4H^2O$; Platinocyanat $Er^2Pt^3(CN)^{12} + 21H^2O$.

Eine grössere Quantität *Ytterbinerde* erhielt L. F. Nilson[2]) aus Euxenit und Gadolinit und bestimmte das Atomgewicht für Yb^2O^3 zu 17,301. Die Erde ist weiss, unschmelzbar und hat 9,175 spec. Gewicht. In siedenden verdünnten Säuren ist sie löslich und bildet farblose Salze, von welchen das Nitrat und das 8 Mol. H^2O enthaltende Sulfat in grossen Krystallen (Prismen) erhalten wurden. Selenit und Oxalat sind ebenfalls beschrieben und die Gründe angeführt, welche das Oxyd als *Sesquioxyd* aufzufassen veranlassen.

Zur Erlangung einer grösseren Menge reiner Ytterbinerde verarbeitete L. F. Nilson[3]) mehr als 10 K. Euxenit und erhielt nach 68 Zersetzungsreihen dem früher beschriebenen Gange[4]) folgend reine Ytterbinerde, deren syrupdicke Nitratlösung keine Spur eines Absorptionsstreifens zeigte. Die Erbinerde war nach 60 Zersetzungsreihen oder 4—500 Abtreibungen entfernt, aber dann blieb noch eine Erde hartnäckig zurück, welche einen Streif in Roth ($\lambda = 6840$) zeigte, so dass von dem Product fast 80 Proc. geopfert werden mussten und nur 20 gr reine Ytterbinerd aus 6—7 Kilo roher Erde erhalten wurde. Die reine Erde wurde zur Atomgewichtsbestimmung in Sulfat überführt. Aus 7 Versuchen ergab sich die Zahl *173,01* als *Atomgewicht des Ytterbium.*

Die *Ytterbinerde,* Yb^2O^3, ist ein weisses unschmelzbares Pulver,

---

1) Compt. rend. **91,** 381.
2) Compt. rend. **91,** 56.
3) Berl. Ber. **13,** 1430.
4) Berl. Ber. **12,** 550.

leichtlöslich beim Erhitzen selbst in verdünnten Säuren. Spec. Gew. ist 9,175; Molecularvolumen = 42,94; spec. Wärme = 0,0646 bei 0—100° und Molecularwärme = 25,45. Die Lösungen sind farblos, schmecken sehr süss und zusammenziehend. Die Erde und ihre Verbindungen bewirken keine Flammenfärbung. Das Funkenspectrum zeigte viele brillante Linien; es ist identisch mit dem von Höglund als *Erbinerdespectrum* beschriebenen. Ytterbiumhydroxyd wird aus der Salzlösung durch Ammoniak gallertartig abgeschieden; das Nitrat krystallisirt in Säulen, ferner wurden die *Sulfate* $Yb^2(SO^4)^3$ und $Yb^2(SO^4)^3 + 8H^2O$, das sauere *Selenit* $Yb^2(SeO^3)^3 \cdot H^2SeO^3 + 4H^2O$, das *Oxalat* $Yb^2(C^2O^4)^3 + 10H^2O$ dargestellt. Die Erde ist entschieden ein Sesquioxyd Yb^2O^3, wie aus der Zusammensetzung der Sulfate und Selenite etc. hervorgeht.

Scandium. Bei der Verarbeitung des Euxenits auf Ytterbium wurde dasselbe zuletzt nur noch mit Scandium vermischt erhalten und konnte von diesem durch die Eigenschaft des Scandiumnitrats beim Schmelzen leichter zersetzt zu werden, getrennt werden. Auch die Eigenschaft des Scandiumsulfats durch Kaliumsulfatlösung als $Sc^2(SO^4)^3 \cdot 3K^2SO^4$ gefällt zu werden, wurde zur Scheidung benutzt. Die Atomgewichtsbestimmung wurde durch Ueberführung der Erde in Sulfat ausgeführt und ergab als Mittel von 4 übereinstimmenden Versuchen die Zahl 44,03 (Mendelejeff's Ekabor = 44,0). Die Eigenschaften des Scandiumoxyds stimmen mit den von Mendelejeff für Ekabor angegebenen überein.

Scandinerde, Sc^2O^3, ist ohne Zweifel ein Sesquioxyd. Sie bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver, das sich auch nach dem Glühen in conc. heissen Säuren löst. Die Lösungen sind farblos und geben kein Absorptionsspectrum; sie schmecken süss, liefern keine Flammenfärbung aber ein über 100 helle Linien enthaltendes Funkenspectrum. Die Scandinerde ist den Eigenschaften nach *zwischen die Beryll- und Yttererde* einzuschalten. Scandiumhydroxyd wird aus den Lösungen durch Ammoniak gefällt; es ist gelatinös und unlöslich in Alkalilaugen. Das Nitrat krystallisirt in Säuren. Ferner wurden beschrieben die Sulfate $Sc^2(SO^4)^3$ und $Sc^2(SO^4)^3 + 6H^2O$, das Doppelsalz $Sc^2(SO^4)^3 \cdot 3K^2SO^4$, die Selenite $Sc^2(SeO^3)^3 + H^2O$ und $Sc^2(SeO^3)^3 \cdot 3H^2SeO^3$, das Oxalat $Sc^2(C^2O^4)^3 + 6H^2O$ und die entgegenstehenden Angaben Clevè's verworfen. L. F. Nilson [1]).

L. F. Nilson [2]) setzte seine Untersuchungen über das Scandium fort, welches durch die leichtere Zersetzbarkeit des Nitrates

---

1) Berl. Ber. 18, 1439.   2) Compt. rend. 91, 118.

durch Wärme und die fast vollständige Unlöslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats vom Ytterbium trennen lässt, mit welchem man es bei der Gewinnung zuletzt gemischt erhält. Das Atomgewicht der ganz reinen Scandinerde Sc^2O^3 ergab sich zu 44,03, ihre Dichte ist 3,864. Die Erde ist weiss, unschmelzbar und bei Siedehitze leicht in concentrirter Salz- oder Salpetersäure löslich. Das Nitrat bildet kleine Prismen; das Sulfat Sc^2O^3, $3SO^3$ ist ein weisses, bei Glühhitze die Schwefelsäure entlassendes Pulver. Das wasserhaltige Salz mit 6 Aq. bildet kugelförmige Aggregate. Das Kaliumdoppelsalz krystallisirt in kleinen Prismen. Weiter sind noch Selenite und ein Oxalat der Erde beschrieben und dann die Gründe hervorgehoben, welche die Annahme der Formel Sc^2O^3 für die Erde rechtfertigen. Scandium ist mit dem hypothetischen Ekabor Mendelejeff's identisch.

Die hellen Linien des *Scandiumspectrums* bestimmte Rob. Thalén [1]) hinsichtlich ihrer Lage; desgleichen diejenigen des *Ytterbiums* und *Erbiums* [2]).

Gallium wurde von H. B. Cornwall [3]) in verschiedenen amerikanischen Blenden, besonders von Phoenixville, gefunden.

SCHWERMETALLE.

Zink. Zur *Bestimmung des metallischen Zinks* im *Zinkstaub* construirten F. Beilstein und L. Jawein [4]) einen einfachen Apparat, in welchem das Zink in Salzsäure gelöst und der entwickelte Wasserstoff in ein anderes Gefäss geleitet wird, aus welchem er das Wasser verdrängt. Die ausgeflossene Wassermenge wird gewogen. Belege sind beigefügt.

Die *Werthbestimmung des Zinkstaubs* führt K. Drewsen [5]) durch Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und nachheriges Zurücktitriren des nicht reducirten Chromats mit Eisenvitriollösung aus. Belege sind beigefügt.

Zu *Reductionen* anzuwendender Zinkstaub wird zweckmässig erst durch Behandeln mit NH^3 von Zinkoxyd befreit. R. Otto [6]).

Die *Wirkung von Wasser- und Salzlösungen* auf Zink prüfte S. Snyders [7]). Ammoniumsalzlösungen greifen das Zink am meisten

1) Compt. rend. **91**, 45.
2) Compt. rend. **91**, 326.
3) Amer. Ch. J. **2**, 44.
4) Berl. Ber. **13**, 947.
5) Z. anal. Ch. **19**, 50.
6) Berl. Ber. **13**, 1278.
7) Monit. scient. [3] **10**, 587.

an, da selbst bei Gegenwart von Luft die Metallfläche blank bleibt. Quellwasser greift Zink seines Kohlensäuregehalts wegen nicht an.

Zinkoxyd gewinnt E. A. Parnell [1]) durch Glühen von 12 Thl. Zinkvitriol mit 1 Thl. Holzkohle.

Zinkoxyd stellt C. Komorek [2]) durch Einpressen von Luft in eine mit Zink gefüllte Bessemerbirne dar. Das Oxyd wird in Flugstaubkammern gesammelt. Auch Gemenge von Erz mit Kohle können so verarbeitet werden.

In einem Nachtrag zu seiner auf Anwendung von Rhodanwasserstoffsäure beruhenden Trennung des Zinksulfids von den übrigen Sulfiten der Schwefelammoniumgruppe empfiehlt Clemens Zimmermann [3]) zur Vereinfachung der Arbeit fertig isolirte Rhodenwasserstoffsäure (aus Rhodenblei und Schwefelwasserstoff zu bereiten) anzuwenden und gibt einige Belege.

Zur *Zinktitration* nach Schaffner mit Schwefelnatrium gab August Braunlechner [4]) specielle Vorschrift.

Bei der *gerichtlichen Prüfung auf Zink* kann nach Chapuis das Zink nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Kaliumchlorat und Salzsäure bereits in dem durch H^2S bewirkten Niederschlag enthalten sein in Folge des Entstehen organischer Säuren bei jener Oxydation. Otto [5]) bestätigte diese Wahrnehmung durch einige Versuche.

Fleury [6]) fand in 500 gr *Eingeweide* und *Leber* einer Araberin 0,0085 gr Zink.

Chlorzink und Ammoniak. 4 Theile pulverförmiges *Chlorzink* absorbiren gegen 300° reichlich 1 Theil trockenes Ammoniak. V. Merz und W. Weith [7]).

Zur *Darstellung von Zinkbromid* reibt Yvon [8]) 14,35 gr Zinksulfat mit 11,91 gr Bromkalium zusammen, rührt nach 20 Minuten 50 gr Alkohol von 95° zu und filtrirt vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab.

Schwefelzink bereiten Th. Griffiths und J. Cawley [9]) durch Einleiten von Schwefeldampf und Zinkdampf in eine erhitzte Kammer, aus welcher der überschüssige Schwefel wieder abdestillirt.

Ueber Zinkphosphate und -arseniate (W. Demel [10])).

---

1) Dingl. pol. J. **238**, 408.
2) Dingl. pol. J. **238**, 96.
3) Ann. Ch. **204**, 226.
4) C.Bl. 1880, 187.
5) Arch. Pharm. [3], **17**, 100.
6) Arch. Pharm. [3], **16**, 52.
7) Berl. Ber. **18**, 1300 Anm.
8) Pharm. Z. Russl. **19**, 79; Arch. Pharm. [3], **16**, 61.
9) Dingl. pol. J. **235**, 328.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 69; Wien. Ber. II **79**, 649, 799.

Zinkpermanganat. Eine Tabelle, welche aus dem specif. Gewicht den Gehalt von Zinkhypermanganatlösungen erkennen lässt, stellte J. Biel [1]) auf. Dieselbe umfasst den Gehalt von 1—36 Proc.

Hopeït wurde künstlich von C. Friedel und E. Sarasin [2]) durch Erhitzen von Zinkoxyd mit wässriger Phosphorsäure auf 150 bis 180° während 16 Stunden in zugeschmolzenen Röhren in rhombischen Prismen dargestellt. Zusammensetzung: $Zn^3P^2O^8 + 4H^2O$.

Vorkommen. Nach L. Dieulafait [3]) findet sich Zink in allen Gesteinen der Primordialformation und in dem Meerwasser aller Perioden.

Cadmium. Die *electrolytische Bestimmung* des Cadmiums besprach Edgar F. Smith [4]). Er empfiehlt schwefelsaure Lösung anzuwenden. Von Kupfer kann Cadmium dadurch getrennt werden, dass man eine salpetersäurehaltige Lösung verwendet, in welcher, wenn nicht zuviel Säure vorhanden ist, alles Kupfer aber kein Cadmium gefällt wird.

Cadmium lässt sich nach A. Yver [5]) durch Electrolyse der essigsauren oder mit Natriumacetat und Essigsäure versetzten Lösung von gleichzeitig anwesendem *Zink* trennen.

Kupfer. Als Reaction auf Kupfer empfehlen Endemann und Prochazka [6]) die bekannte Thatsache, dass überschüssige conc. Bromwasserstoffsäure eine kupferhaltige Lösung dunkelviolett färbt. Die Reaction soll noch 0,01 Mgr Kupfer erkennen lassen; Eisen beeinträchtigt sie.

Gujakharz empfahl Purgotti [7]) der bekannten Reaction Schönbeins folgend als *Reagens auf Kupfer.* Die von Eisenoxydsalzen und anderen gujakbläuenden Substanzen freie Lösung wird mit Chlornatrium versetzt und etwas Gujaktinktur an der Gefässwand herabgegossen. An der Berührungsstelle der Flüssigkeiten tritt eine blaue Färbung ein. Diese Reaction tritt also nicht nur bei Gegenwart von Cyanaten, Ferrocyanaten etc. ein, sondern auch bei Gegenwart von Alkalichloriden.

Zur *Bestimmung des Kupfers* in Erzen etc. verwendet Haddoch [8]) die Electrolyse der salpetersauren Lösung unter Zusatz von etwas Weinsäure, um bei Gegenwart von Blei die Bildung von Superoxyd zu verhindern.

---

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 707.
2) Groth Z. **4**, 409.
3) Compt. rend. **90**, 1573; Ann. chim. phys. [5] **21**, 256.
4) Amer. Ch. J. **2**, 41.
5) Bull. soc. chim. **84**, 18, 66; C.Bl. 1880, 616; Pharm. Z. Russl. **19**, 594.
6) Jour. americ. chem. Soc. 1880, 528; Ch. Ztg. 1880, 787.
7) Pharm. Z. Russl. **19**, 267.
8) Arch. Pharm. [3], **17**, 214.

Trennung von Cadmium. Kupfer lässt sich von Cadmium durch Fällung der schwefelsauren (oder der salzsauren) Lösung durch unterschwefligsaures Natrium in der Siedehitze trennen. Belege sind beigefügt. G. Vortmann [1]).

Reflexions-Cuprimeter. Thomas Bayley [2]) hatte beobachtet, dass das von einer Kupferplatte reflectirte Licht die rothe Seite des Spectrums intensiver und etwas länger zeigt, wie eine weisse Fläche bei derselben Beleuchtung, und dass verdünnte Kupfersalzlösungen gerade diesen Theil des Spectrums beim Passiren des Lichtes absorbiren. Hieraus folgt, dass das von Kupfer zurückgeworfene Licht durch eine Kupfersulfatlösung von genügender Dicke betrachtet silberweiss erscheinen muss, sobald der Metallgehallt der Lösung ausreicht jene intensiveren rothen Strahlen auf das Maass des weissen Lichtes zurückzuführen. Hierauf basirend construirte Vf. einen zur colorimetrischen *Bestimmung des Kupfergehalts von Lösungen dienenden Apparat*, den er *Reflexions-Cuprimeter* nennt. Derselbe besteht aus zwei vertikalen, von einer Hülle umgebenen, graduirten Cylindern, von welchen der eine mit Kupferlösung von bestimmtem Gehalt, der andere mit der zu prüfenden Lösung durch unten seitlich angesetzte Kautschukröhren gefüllt werden kann. Diese Röhren stehen mit den betreffenden Gefässen in Verbindung, durch deren Höherstellen auch die Flüssigkeitssäule in den graduirten Cylindern vergrössert werden kann. Die Cylinder sind unten durch Glasplatten geschlossen, welche dem von unten durch einen Kupferspiegel reflectirten Licht den Einlass gestatten. Die Wirkung der Normallösung wird festgestellt, indem man den Kupferspiegel zur Hälfte durch einen Silberspiegel ersetzt und der Flüssigkeit solche Höhe gibt, dass beide Gesichtsfelder gleich erscheinen. Einige wenige Belege sind beigefügt. Eisen soll als Oxydul nicht schädlich sein. Vf. macht noch darauf aufmerksam, dass die Hydroxyde einiger Metalle Farben besitzen, welche den Salzlösungen ähnlich sind. Kupferoxydulhydrat erscheint, durch eine Kupfersulfatlösung gesehen, schwarz.

Gewinnung. Rohkupfer reinigt man nach Wirth und Comp. [3]) durch Einrühren von 8 Proc. Kalkhydrat oder besser Barythydrat in das geschmolzene Metall, dessen fremde Bestandtheile durch das entwickelte Wasser oxydirt werden.

Kupferhydrür. Berthelot's [4]) Ansicht, das sog. Kupferhydrür von Wurtz sei aus der Wissenschaft zu streichen, bekämpfte

1) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 952.
2) Ch. Soc. J. 1880, 418.
3) Dingl. pol. J. **236**, 504.
4) S. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 71.

Wurtz [1]) durch Anführung einiger von Van der Bury [2]) ausgeführter Analysen, bei welchen der durch Salzsäure aus der Verbindung entwickelbare Wasserstoff bestimmt wurde. Die Analysen stimmen auf die Formel Cu^2H^2, wenn die Hälfte des entwickelten Wasserstoffs als aus der Salzsäure stammend weggelassen wird.

Borkupfer. R. Sidney Marsden [3]) erhielt durch Glühen von amorphem Bor mit granulirtem Kupfer im Porzellantiegel einen Metallregulus mit weissem pulvrigem Stickstoffbor überdeckt. Der Regulus besitzt die Formel Cu^8B^2, wenn man den 10—11 Proc. betragenden, wohl aus dem Tiegel stammenden *Siliciumgehalt* abrechnet (das Bor wurde aus der Differenz berechnet, nicht direct bestimmt Ref.). Die Farbe der Verbindung ist messinggelb, ihr spec. Gew. 8,116. Blei und Zink geben keine analogen Verbindungen.

Kupferchlorür. Die thermischen Verhältnisse bei der Bildung und Lösung des *Kupferchlorürs* und *-jodürs* prüfte Berthelot [4]).

Die Mittheilung Max Rosenfeld's [5]) über die Reinigung oxydirten Kupferchlorürs mittelst Eisessig steht auch Wien. Anz. 1879, 94.

Kupfersulfatlösung gibt nach Merz und Weith [6]) beim Erhitzen in geschlossener Röhre im Paraffinbad auf 200° ein grünes, krystallinisches *basisches Kupfersulfat*, welches nach Steinmann's Analyse die Formel $6CuO \cdot 2SO^3 + 3H^2O$ besitzt. *Wismuth-* und *Antimontrichlorür* liefern bei analoger Behandlung brillante Krystallisationen. Nähere Mittheilungen sollen später erfolgen.

Vorkommen. Alle *Pflanzen*, welche auf *Primordialboden* wachsen, sind nach Dieulafait [7]) so kupferhaltig, dass schon 1 gr Asche die Reaction mit Ammoniak gibt.

Mineralien. *Mixit*, ein neues Kupferwismuthhydroarseniat, $Cu^2Bi^2As^{10}H^{44}O^{70}$, von Joachimsthal. A. Schrauf [8]).

Eine neue Art *Tetrahedrit* (aus Arizona), in welchem ein Theil des Kupfers durch Blei ersetzt ist, wurde von F. W. Clarke und Mary E. Owens [9]) analysirt.

Chrysocoll aus Chili. Analyse von Niccolo Pellegrini [10]).

Trippkeït, neues Mineral aus Copiapo (Chili), $nCuO \cdot As^2O^3$. A. Damour und G. vom Rath [11]).

---

1) Compt. rend. **90**, 22.
2) Maandblad **7**, 106.
3) Ch. Soc. J. 1880, 672.
4) Bull. soc. chim. **34**, 76.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 71.
6) Berl. Ber. **13**, 210.
7) Compt. rend. **90**, 703; Ann. chim. phys. [5] **19**, 550.
8) Groth Z. **4**, 277.
9) Berl. Ber. **13**, 1786; Amer. Ch. J. **2**, 173.
10) Groth Z. **4**, 407.
11) Groth Z. **5**, 245.

Pilarit, ein neues Mineral aus Chili, $CaCu^5Al^6Si^{12}O^{39} + 24$ aq. D. M. Kramberger [1]).

Künstlicher *Libethenit* (Kupferphosphat) entsteht nach C. Friedel und E. Sarasin [2]) schon bei 100° bei Einwirkung von Natriumphosphat auf Kupfersulfat oder von Phosphorsäure auf Kupferoxyd oder -carbonat. Bei 180° in zugeschmolzenen Röhren werden schöne Krystalle erhalten.

Quecksilber. Ueber das *Wärmeleitungsvermögen* des Quecksilbers. Hermann Herwig [3]) und H. F. Weber [4]).

Die *Veränderlichkeit der specif. Wärme* des Quecksilbers mit der Temperatur ist nach O. Petterson's Versuchen [5]) zwischen 5° und 36°, wenn wirklich eine Aenderung vorliegt, höchstens eine ausserordentlich geringe.

Gefrieren. Quecksilber gefriert nach M. de Waha [6]) leicht, wenn es in Aether gebracht wird, welcher das Wasser in einer Carré'schen Eismaschine ersetzt.

Die *Quecksilberbestimmung im Rohzinnober* geschieht in *Idria* (nach Hempel's [7]) Bericht) durch Erhitzen mit Mennige im Porzellantiegel, dessen gewogener Deckel aus kupferfreiem Gold das verdampfende Quecksilber aufnimmt. Der eingebogene Deckel wird durch auftropfendes Wasser kalt gehalten. Die Gewichtszunahme des unten amalgamirten Deckels gibt die Menge des Quecksilbers, welches durch Ausglühen später wiederum entfernt wird.

Zur *Bestimmung des Quecksilbers bei Vergiftungsfällen* benützte P. Orloff [8]) die Electrolyse der Sulfatlösung, welche durch Auflösen des Sulfids in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure und Auflösen in Wasser erhalten wurde. 3 Poggendorff'sche Elemente wirkten 24 Stunden lang, worauf die negative Electrode gewogen wurde. Reine Quecksilbersalzlösungen sollen sehr genaue Resultate ergeben haben.

Neues chemisches Photometer. Die *Reducirbarkeit des Quecksilberchlorids* bei Gegenwart von neutralem Ammoniumoxalat durch *Tageslicht* benutzte Josef Maria Eder [9]) als Photometer zur Bestimmung der chemischen Intensität des Lichtes. Man mischt 2 Vol. einer 40 gr Ammoniumoxalat im Liter enthaltenden Lösung mit 1 Vol. einer Lösung von 50 gr Sublimat in 1 Liter Wasser.

---

1) Groth Z. **5**, 260.
2) Groth Z. **4**, 411.
3) Pogg. Ann. [2] **10**, 662.
4) Pogg. Ann. [2] **11**, 345.
5) Pogg. Beibl. **3**, 739.
6) Pogg. Beibl. **4**, 120.
7) Pharm. Centralhalle **21**, 363.
8) C.Bl. 1880, 615.
9) Berl. Ber. **13**, 166.

Es scheidet sich im Licht alsbald Quecksilberchlorür aus, am raschesten bei 100°; desshalb muss wegen der Temperaturverhältnisse und wegen des Einflusses der zunehmenden Verdünnung eine Correction angebracht werden. Rothe, gelbe und gelbgrüne Strahlen erwiesen sich als ganz unwirksam, 90 Proc. der Wirkung werden allein durch die ultravioletten Strahlen erzeugt. Das Tageslicht, welches durch das Gemisch durchgegangen ist, ist seiner wirksamen Strahlen beraubt. Als Mass dient das Gewicht des Quecksilberchlorürs (in Milligramm), welches auf 1 qcm Oeffnung im Deckel des lichtdichten Becherglases ausgeschieden wird.

Quecksilberjodid löst sich in kochendem Essigsäure-Anhydrid und krystallisirt beim Erkalten aus. Max Rosenfeld [1]).

Verhüttung der Quecksilbererze. Dingl. pol. J. **238,** 152, 228.

Silber. Zur *Gewinnung reinen Silbers* aus *Legirungen* empfiehlt P. Solthien [2]) die ammoniakalische Lösung des frisch gefällten Chlorsilbers durch Kupferblech zu reduciren, welches das Silber rascher und reiner abscheidet als Zink.

Silbertrioxyd oder Silbersalpetersäure. Die bei der Electrolyse von Silbernitrat sich abscheidenden schwarzen Krystallnadeln sind nach Berthelot [3]) nicht Silberbioxyd, sondern. $4Ag^2O^3 \cdot 2AgNO^3 \cdot H^2O$. Sie zerfallen von selbst allmählig unter Sauerstoffentwicklung und enthalten entweder ein *Silbertrioxyd* Ag^2O^3, welches noch nicht isolirt werden konnte, oder es ist darin wahrscheinlicher eine complexe *Silbersalpetersäure,* analog den Phosphormolybdänsäuren anzunehmen.

Ueber die *Bestimmung des Silbers* durch Electrolyse der Nitratlösung führten H. Fresenius und F. Bergmann [4]) Versuche aus.

Zur *Trennung des Silbers vom Blei* bei quantitativen Analysen empfiehlt Ed. Donath [5]) die Lösung mit 4 bis 5 cc Glycerin, einem Ueberschuss von Ammoniak und 10—15 cc conc. Kali- oder Natronlauge zu versetzen und 5 Minuten unter Umrühren zum Sieden zu erhitzen. Das Silber wird als Metallpulver abgeschieden, mit heisser verdünnter Essigsäure (um ev. Bleicarbonat zu entfernen) und dann mit Wasser ausgewaschen, hierauf geglüht und gewogen. Resultate völlig genau. Die Ausfällung des Silbers ist vollständiger als durch Salzsäure.

Chlorsilber. Zur *Reduction von Chlorsilber* erwärmt Müller [6])

1) Berl. Ber. **18,** 1476.
2) Arch. Pharm. [3], **17,** 436.
3) Compt. rend. **90,** 653; Bull. soc. chim. **34,** 138.
4) Monit. scient. [3] **10,** 1148; Z. anal. Ch. **19,** 324.
5) Wien. Monatsh. 1880 **1,** 789.
6) Pharm. Z. Russl. **19,** 8.

dasselbe mit Natronlauge von 1,33 spec. Gew. und einer Lösung von Stärkezucker in Salmiakgeist von 0,96 sp. Gew., bis die oben befindliche Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt wird.

Zur *Reduction von gefälltem Chlorsilber* in Münzlaboratorien etc. empfiehlt E. Priwoznik [1]) zwei Silberstreifen und eine mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickte Thonzelle in den aus Chlorsilber und angesäuertem Wasser bestehendem Brei einzusetzen und die Silberstreifen mit dem Zink leitend zu verbinden. Die Reduction geht durchaus vollständig und rasch von statten.

Bromsilber. Das photochemische Verhalten des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine und die verschiedene Wirkung der Sensibilisatoren auf photographische Gelatine- und Collodiumplatten besprach Hermann W. Vogel [2]).

Beiträge zur *Photochemie des Bromsilbers* von J. M. Eder [3]). Eine ausführliche, auf zahlreiche Versuche begründete Charakteristik des Bromsilbers hinsichtlich seines Verhaltens in photographischer Hinsicht. Die Mittel seine Lichtempfindlichkeit durch tagelanges Erwärmen oder Zusatz von Ammoniak etc. zu erhöhen, der Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers, des Druckes, der Anwesenheit oxydirbarer Stoffe wie Gelatine etc. sind eingehend besprochen. Vom rein chemischen Standpunkte aus ist die Beobachtung des Vf. ganz besonders interessant, dass die durch Belichtung und Hervorrufung des latenten Bildes mit Kalium-Ferrooxalat erzeugte Abscheidung metallischen Silbers sich auch auf benachbarte nicht vom Licht getroffene Partikel überträgt, so dass von einem bereits entwickelten Bild in die alsdann aufgegossene Bromsilberemulsionsschichte sich das Bild fortsetzt, wenn im Dunkeln Ferrooxalat zugefügt wird. Ein Draht reinen Silbers auf eine nicht belichtete Platte gebracht gab im Entwickler an der berührten Stelle Schwärzung. Secundäre electrochemische Vorgänge spielen also bei der Entwicklung der Lichtbilder ebenfalls eine Rolle.

Ueber *Bromsilbergelatineemulsion* für photographische Trockenplatten (J. Schnauss [4])). Bromsilber ist bei längerer Digestion mit Gelatinelösung bei 33° etwas löslich, indem es in eine körnige Modification übergeht.

Silberoxyd. Ein Gemenge von *Silberoxyd und Goldschwefel,*

---

1) Dingl. pol. J. **235**, 117.

2) Berl. Ber. **13**, 1204.

3) Wien. Anz. 1880, 44; Wien. Monatsh. 1880, **1**, 327.

4) Arch. Pharm. [3], **16**, 115.

Schwefelmilch oder rothem Phosphor entzündet sich beim Reiben; ebenso findet von Funkensprühen begleitete Reduction des Silberoxyds beim Benetzen mit Phenol oder Nelkenöl statt. R. Böttger [1]).

Tellursilber von Botes (Siebenbürgen) gehört nach Friedrich Becke [2]) in das trikline System.

Pyrargyrit aus Nordchile. Analyse von A. Streng [3]).

Blei. Zur *maassanalytischen Bestimmung des Blei's* fällt W. Diehl [4]) mit Kaliumbichromat und titrirt das Chromat mit Natriumhyposulfit in saurer Lösung zurück. Belege sind beigefügt.

Analysen von raffinirtem *Weichblei*. E. Priwoznik [5]).

F. Ginsky [6]) analysirte zwei *Lagermetalle*. Das sog. Babbits-Metall enthielt 5 Theile Pb, 4 Cu, 69 Zn, 3 Sb und 19 Sn; engl. Weissmetall bestand aus 33 Proc. Pb, 2,4 Cu, 1,0 Zn, 10,6 Sb und 53,0 Proc. Sn.

Zur *Werthbestimmung der Mennige* zersetzt Friedrich Lux [7]) dieselbe durch Oxalsäure und titrirt letztere in salpetersaurer Lösung zurück.

Die *Reduction der Chloride und Bromide des Blei's und Cadmiums* durch Erhitzen im Wasserstoffstrom hat Potilitzin [8]) neuerdings beobachtet.

Bleiperchlorid. Beim Einleiten von Chlor in eine stark salzsaure Chlorbleilösung wirkt nach A. Ditte [9]) das Chlor zunächst auf das dissociirte Bleichlorid und bildet Bleisuperoxyd und Chlorwasserstoff, zwischen welchen ein Gleichgewichtszustand eintritt. Bei viel Salzsäure entsteht dann Bleiperchlorid dissociirt in Lösung. Bei Zusatz von viel Wasser fällt Bleisuperoxyd nieder.

Bleiweiss will G. T. Lewis [10]) durch Einpressen von Luft in ein glühendes Gemisch von Bleiglanz und Kohle und Auffangen des weissen Rauches in Kammern darstellen.

Künstlichen Bleiglanz fand F. Gonnard [11]) in einem Krystallglashafen.

Mineralien. Jamesonit aus Portugalete (Bolivia). Analyse von L. Kiepenheuer [12]). 21,72 % S, 39,04 Pb, 6,58 Fe und 32,98 Sb.

Selenide des Blei's und Kupfers aus den Anden. F. Pisani [13]) (Pb, Cu) Se und $(Pb, Cu)^3Se^2$.

1) Pol. Notizbl. 1879, 21.
2) Wien. Anz. 1880, 169.
3) Groth Z. **4**, 323.
4) Z. anal. Ch. **19**, 306.
5) Dingl. pol. J. **236**, 431.
6) Dingl. pol. J. **236**, 347.
7) Z. anal. Ch. **19**, 153.
8) Bull. soc. chim. **34**, 85.
9) Compt. rend. **91**, 765.
10) Dingl. pol J. **238**, 169.
11) Groth Z. **4**, 420.
12) Groth Z. **4**, 429.
13) Groth Z. **4**, 403.

Clausthaler Zundererz. Analyse von B. Rösing [1]). $8PbS + 2Sb^2S^3 + 4Sb^2S^5$ mit etwas Cu, Ag und Fe an Stelle des Pb.

Kentrolith, ein neues Mineral aus Chili ist nach A. Damour [2]) $PbO + MnO^2 + SiO^2$ oder $2PbO + Mn^2O^3 + SiO^2$.

Nickel. Die *Nickelgewinnung* aus neucaledonischen Erzen geschieht nach J. P. Laroche und J. P. Prat [3]) durch Anrühren der gepulverten Masse mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure von 56—66° B. Die von selbst sich erhitzende und festwerdende Masse wird mit Wasser ausgekocht und Ammoniumsulfat zugefügt, wobei das Nickel als Doppelsulfat auskrystallisirt. Zur Gewinnung des Metalls wird mit Alkalioxalat gekocht, und der aus Nickeloxalat bestehende Niederschlag mit Soda- und Pottaschelösung bei 110° in Carbonat verwandelt, welches dann in gewöhnlicher Weise reducirt wird, während die Oxalsäure wieder in den Prozess zurückgeht.

J. Garnier [4]) schmilzt die kieselreichen Erze mit 40 Proc. Kalk und 40—50 Procent Koke in abwechselnden Schichten im Schachtofen. Das rohe circa 60 Proc. haltige Nickel wird in einer Bessemerbirne mit Luft behandelt, wobei ein sehr reines Metall erhalten werden soll.

Ueber die Metallurgie und Docimasie des Nickels berichtete Ed. Donath [5]).

Der *Schmelzpunkt des Nickels* liegt nach A. Schertel [6]) zwischen 1392 und 1420°.

Zur *Vernickelung* wird empfohlen granulirtes Zinn, reines Kaliumtartrat und kupferfreies Nickeloxyd mit Wasser zu kochen und die kupfernen oder messingenen Gegenstände einzutauchen [7]).

Nach J. Garnier [8]) ist der vom Nickel absorbirte *Sauerstoff* Ursache seiner Brüchigkeit. Durch Zusatz von *Phosphor* resp. *Phosphornickel* wird dieser Uebelstand beseitigt.

Troost [9]) besprach die *Herstellung hämmerbaren Nickels* durch Zusatz von geringen Mengen *Magnesium* (Patent Fleitmann) nach Gaspard und Belle.

Nickel-Zinklegirungen stellt Th. Fleitmann [10]) durch Reduction

---

1) Groth Z. **4**, 544.
2) Groth Z. **5**, 82.
3) Dingl. pol. J. **285**, 444.
4) Dingl. pol. J. **285**, 438.
5) Dingl. pol. J. **286**, 327, 409, 480.
6) Pogg. Beibl. **4**, 542.
7) Chemik Ztg. (?) Monit. scient. [3] **10**, 1340.
8) Compt. rend. **91**, 331; Dingl. pol. J. **288**, 435.
9) Monit. scient. [3] **10**, 541; Arch. Pharm. [3], **17**, 305 aus l'Union pharmaceutique 1880, 148.
10) Dingl. pol. J. **287**, 80; Monit. scient. [3] **10**, 798.

der gemischten Oxyde, oder durch Ueberleiten von Zinkdämpfen über schwammförmig reducirtes Nickel dar. Mit 0,1 Proc. Magnesium und 5—10 Proc. Zink wird eine sehr zähe Legirung erhalten.

Die *electrolytische Bestimmung* des *Nickels, Kobalts* und *Silbers* prüften H. Fresenius und Bergmann [1]) und erhielten günstige Resultate.

Zur *qualitativen Trennung des Kobalts vom Nickel* benutzte Fr. Reichel [2]) die Eigenschaft des gefällten Kobalthydroxyduls beim Kochen mit conc. Kalilauge gelöst zu werden, wobei eine blaue Lösung entsteht, welche durch Asbest filtrirt wird. Aether scheidet aus ihr das Kobalt als Hydroxyd ab.

Zur *quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel* wird von Dirvell [3]) empfohlen 1,30 gr Phosphorsalz in 250 gr Wasser gelöst und 2,30 gr zerfallenes, in ebensoviel Wasser gelöstes Ammoniumcarbonat (letzteres mit Kohlensäure gesättigt bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen ist) zuzufügen und einige Minuten zu kochen. Dann werden 2—3 cc Ammoniak zugesetzt. Das Kobalt scheidet sich als purpurvioletter Niederschlag $Co(NH^4)PO^4 \cdot H^2O$, *Ammonium-Kobaltphosphat*, ab. Nickel gibt bei gleicher Behandlung nur eine blaue Lösung. Der Niederschlag geht bei Rothgluth in Pyrophosphat $Co^2P^2O^7$ über, welches 40,4 % Co enthält. Aus dem Filtrat ist das Nickel durch H^2S zu fällen.

Nickelerze. Garnierit hat nach Kiepenheuer's [4]) Analyse die Formel $MgNi^2Si^3O^9 + 4H^2O$ (Abweichend von früheren Analysen).

Numeait (Garnierit) von Neu Caledonien ist nach einer von G. vom Rath [5]) mitgetheilten Analyse annähernd $2NiSiO^3 \cdot 3H^2O$.

Kobalt. Zur *Erkennung von Kobalt neben Eisen und Nickel* fügt man nach H. W. Vogel [6]) Rhodanammonium und Natriumcarbonat bis zur Entfärbung zu und schüttelt das Filtrat mit einer Mischung gleicher Volumina Amylalkohol und Aether, welche bei Anwesenheit von Kobalt sich in Folge aufgenommenen Kobaltrhodanürs blau färben. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel erscheint die Flüssigkeit mehr grün, zeigt aber stets den Absorptionsstreif zwischen C und D.

J. Schuler [7]) stellte folgende *Kobaltidcyanverbindungen* dar: *Kobaltidcyanblei* $Co^2(CN)^{12}Pb^3 + 7\,aq$; *Kobaltidcyanblei-Bleihydroxyd* $Co^2(CN)^{12}Pb^3 \cdot 3PbH^2O^2 + 11\,aq$. *Kobaltidcyanblei-Bleinitrat*

1) Z. anal. Ch. **19**, 314.
2) Z. anal. Ch. **19**, 468.
3) Arch. Pharm. [3], **16**, 315; Monit. scient. [3] **10**, 227; Z. anal. Ch. **19**, 195.
4) Groth Z. **4**, 430.
5) Groth Z. **4**, 425.
6) Berl. Ber. **12**, 2314.
7) Wien. Ber. **79**, 302.

$Co^2(CN)^{12}Pb^3 \cdot PbN^2O^6 + 12$ aq. *Kobaltidcyanblei-Kalium* $Co^2(CN)^{12}Pb^2K^2 + 6$ aq und *Kobaltidcyanblei-Ammonium* $Co^2(CN)^{12}Pb^2(NH^4)^2 + 6$ aq.

Porumbaru [1]) stellte *Purpureokobaltaminpyrophosphat* dar, welches rothe Prismen bildet und besprach die Werthigkeit der Kobaltamingruppen.

Eisen. Die *physikalischen Aenderungen des Eisens und Stahls bei hoher Temperatur* unterzog Thomas Wrightson [2]) einer experimentellen Prüfung. Die Versuche beziehen sich speciell auf Aenderungen der *Form* und des *Volumens*, resp. der *Dichte.* Die Anschauung festes Eisen sei leichter als geschmolzenes, wird dahin präcisirt, dass festes Roheisen, in geschmolzenes Roheisen gebracht, zunächst niedersinkt und erst dann an die Oberfläche aufsteigt, wenn es sich durch die Erhitzung ausgedehnt hat.

Untersuchung über die *Passivität des Eisens.* L. Varenne [3]).

Die *Gasschichte,* welche das sich *passiv* verhaltende Eisen in der Salpetersäure umgibt, besteht nach Varenne [4]) wesentlich aus *Stickoxyd.* Wird dieselbe durch Evacuirung hinweggesaugt, oder durch Stoss etc. abgelöst, so hört sofort die Passivität des Eisens auf.

Eisen und Schwefelsäure. Eisen- und Stahldrähte werden nach Hughes [5]) durch Eintauchen in eine 10procentige *Schwefelsäure* nach einigen Minuten spröde. Als Ursache dürfte die Absorption von *Wasserstoff* zu betrachten sein, da das Metall durch Glühen wieder geschmeidig wird.

Eisen wird von völlig neutralen fetten Oelen bei Gegenwart von Wasserdampf bei 100° oder höher lebhaft unter Wasserstoffentwicklung angegriffen [6]).

Eisen und Kohle. Eine eigenthümliche *Diffusion trockener Körper* beobachteten Schützenberger und Colson [7]) beim Erhitzen von in Russ eingebettetem *Eisen* oder *Kobalt.* Die Metalle nahmen Kohle auf und in die umgebende Kohle wurde Metall übertragen.

Die *Neuerungen in der Eisenerzeugung* sind in Dingl. pol. J. **235**, 43, 124, 369 und 432 zusammengestellt.

---

1) Compt. rend. **91**, 933.
2) Dingl. pol. J. **236**, 35 aus Engineering. **28**, 483.
3) Compt. rend. **90**, 998; Ann. chim. phys. [5] **19**, 251; **20**, 240.
4) Arch. Pharm. [3], **16**, 395 aus Journ. Pharm. Chim. [5], **1**, 158.
5) Arch. Pharm. [3], **17**, 213 aus Ph. Journ. and Transact. 1880, 872.
6) Arch. Pharm. [3], **17**, 393 (ohne Autornamen) aus Druggist's circular and chemical gazette 1880, 132.
7) Bull. soc. chim. **34**, 673.

R. von Wagner [1]) macht darauf aufmerksam, dass ein von C. Bull als neu empfohlenes Mittel, durch Einpressen von Wasserdampf in die Bessemerbirne das Roheisen zu entphosphoren, bereits von Cl. Winkler in seiner Anleitung zur Untersuchung der Industriegase 1876 vorgeschlagen worden ist.

Graues Roheisen aus verschiedenen Hütten analysirte M. Lill [2]).

Eine grössere Abhandlung über *Gemische* von Eisen oder Stahl mit *Mangan* etc. veröffentlichte L. Gruner [3]).

Ueber die zur *Entphosphorung des Roheisens* bis jetzt vorgeschlagenen Methoden berichtete F. Fischer [4]).

Das »*hämmerbare Gusseisen*« wird von L. Forquignon [5]) zwischen Stahl und graues Eisen eingereiht. Vf. discutirt die Natur des Objects und die Art seiner Bildung.

Um *Eisen gegen Rost zu schützen*, lässt Barff [6]) überhitzten Wasserdampf in eine auf 260° erhitzte, mit den betreffenden Gegenständen gefüllte Retorte strömen, wobei sich nach 5—10 Stunden eine harte Schicht magnetischen Oxyds gebildet hat.

George R. Tweedle [7]) leitet zu gleichem Zweck einen Kohlensäurestrom über die glühenden Gegenstände, wobei Eisenoxyduloxyd gebildet wird. Da gleichzeitig rothes Oxyd entsteht, so wird hierauf Kohlenoxyd übergeleitet, welches reducirend wirkt nach der Gleichung $3Fe^2O^3 + CO = 2Fe^3O^4 + CO^2$.

In der nämlichen Absicht bringt G. Bower [8]) die eisernen Gegenstände durch die Flamme eines Regenerativofens zum Glühen, dann wird 30 Minuten lang Luft eingelassen zur Oxydation, und hierauf ebensolang Regeneratorgase, welche reducirend wirken. Dieser Wechsel hat 9—10mal zu geschehen, wodurch sich eine Schicht von magnetischem Oxyd auf den Gegenständen bildet.

Als *Reagenz auf Eisen* bei Anwesenheit von Kupfer empfahl E. F. Smith [9]) eine alkoholische *Salicylsäurelösung*; welche noch $\frac{1}{32000000}$ gr Eisen in einem Tropfen durch violette Färbung erkennen liess. Rhodankalium gab noch mit $\frac{1}{80000000}$ gr Eisen deutliche Röthung.

Zur *quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Oxyd* bei Gegenwart organischer Säuren und Rohrzucker lassen Titrationen

1) Dingl. pol. J. **236**, 147.
2) Dingl. pol. J. **236**, 347.
3) Monit. scient. [3] **10**, 581 aus Annales des Mines.
4) Dingl. pol. J. **238**, 423.
5) Compt. rend. **91**, 817.
6) Dingl. pol. J. **236**, 301.
7) Monit. scient. [3] **10**, 233.
8) Dingl. pol. J. **237**, 332.
9) Arch. Pharm. [3], **16**, 71.

mit Permanganat etc. im Stich. J. M. Eder [1]) empfiehlt daher die nicht stark sauere Lösung mit viel überschüssigem neutralem Kaliumoxalat und dann mit Silbernitrat zu versetzen, wobei nach der Gleichung $2FeO + Ag^2O = Fe^2O^3 + 2\,Ag$ für 1 Molecül Eisenoxydul 1 Atom Silber abgeschieden wird, gleichzeitig mit etwas Silberoxalat, wovon es durch Ammoniak befreit wird. Man löst in Salpetersäure und fällt mit Salzsäure. Einfacher noch wird die Methode, wenn einige Minuten nach dem Ausscheiden des Silbers hinlänglich Weinsäure zugefügt wird (um die Fällung von Eisenoxyd zu vermeiden) und dann Ammoniak im Ueberschuss. Etwas Salmiak befördert das Zusammenballen des Silberniederschlags, welcher mit salmiak- und ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und gewogen wird. Sehr helles Licht ist bei der Fällung und Filtration zu vermeiden, da sich Silberoxalat zersetzen könnte. Belege sind beigefügt.

Ueber die *Fällung des Eisens* in der Analyse durch bernsteinsaures Ammonium. Sidney Young [2]).

Eisenoxyd. H. Moissau [3]) kommt am Schlusse einer längeren Abhandlung über die *Oxyde der Metalle der Eisengruppe,* (Fe, Cr, Mn, Co und Ni) zu folgenden Resultaten. Durch *Reduction der Oxyde* durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd erhält man bei verschieden hohen Temperaturen successive die niedrigeren Oxydationsstufen, deren Eigenschaften im Allgemeinen von denjenigen der auf anderem Wege bereiteten Oxyde *verschieden* sind. So gelingt es ein bei 140° pyrophorisches *Manganoxydul* und ein bei gewöhnlicher Temperatur sich an der Luft entzündendes *Nickeloxydul* zu erhalten. Vom *Eisenoxydul* und vom *magnetischen Oxyd* Fe^3O^4 existiren zwei allotropische Varietäten und *Chrom* und *Mangan* können als *pyrophorische Metalle* durch Destillation ihrer Amalgame erhalten werden. Hinsichtlich der Wirkung des Chlors, Schwefelwasserstoffs und Sauerstoffs zeigt das geglühte Chromoxyd ein anderes Verhalten wie das nicht geglühte.

Colloidales Eisenhydroxyd (Handelsproduct) wurde von L. Magnier de la Source [4]) untersucht, das an Chlorid ärmste entsprach der Formel $30Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6$. Bei fortgesetzter Dialyse gab es noch Chlor ab und lieferte die Verbindung $116Fe^2O^3 + Fe^2Cl^6$, welche immer noch Chlor entliess. Vf. glaubt, dass das

1) Wien. Monatsh. 1880 **1**, 140; Wien. Anz. 1880, 16.
2) Ch. Soc. J. 1880, 674.
3) Ann. chim. phys. [5] **21**, 199.
4) Compt. rend. **90**, 1352; Ch. Centralbl. 1880, 546; Pharm. Z. Russl. **19**, 564.

Hydroxyd selbst gelöst sei und der Formel des normalen Hydroxyds $2Fe^2O^3 \cdot 3H^2O$ entspreche.

Personne [1]) fand in sog. reinstem Ferrum dialysatum noch 6,75 Proc. Eisenchlorid und 0,76 Proc. Sulfat. Da das Ferrum dialysatum im Magensaft völlig unlöslich ist, so sei es als Arzneimittel unwirksam.

Das aus Eisenoxydlösung durch Ammoniak gefällte *Hydrat* ist nach R. Rother [2]) nicht $Fe^2(OH)^6$, sondern $Fe^2O(OH)^4$. In Citronensäure findet erst allmählig Lösung statt, da zunächst 1 Mol. H^2O aufgenommen werden muss um das normale Citrat zu bilden. Vf. stellte auch durch Mischen der Lösungen ein Ferro-Ferricitrat dar.

Krystallisirtes Eisenhydroxyd. Eine bräunlichviolette, aus glänzenden Krystallblättchen bestehende Masse, welche durch die Einwirkung geschmolzenen Aetznatrons auf einem gusseisernen Kessel entstanden war, ist nach H. Brunck und C. Gräbe [3]) das Hydroxyd $Fe^2O^4H^2$. Spec. Gew. 2,91 (*Goethit* hat 4,0—4,4).

Zur *Herstellung von Englischroth* löst J. F. N. Macay [4]) 704 Theile Eisenoxydsulfat und 1000 Theile krystallisirtes Kupferoxychlorid und 1678 Theile Kochsalz in Wasser und kocht bei Luftzutritt. Kupferchlorid bleibt in Lösung und das abgeschiedene Eisenoxyd wird gewaschen und geglüht.

Eisenchlorid und *Oxalate.* Die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze im Lichte besprach J. M. Eder [5]). Eine wässrige Lösung von Ferridoxalat zersetzt sich im Licht glatt nach der Gleichung $Fe^2(C^2O^4)^3 = 2FeC^2O^4 + 2CO^2$, worauf schon früher Photometer begründet worden sind. Die wässrige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zerfällt in analoger Weise $K^6Fe^2(C^2O^4)^6 = 2FeC^2O^4 + 3K^2C^2O^4 + 2CO^2$, wobei sich ein Theil des Ferrooxalates krystallinisch ausscheidet. Die Grösse der photochemischen Zersetzung (aus der entstandenen Eisenoxydulmenge ermittelt) von wässrigen Lösungen, welche 0,75 % Eisen enthielten war bei 17 bis 20° folgende:

Eisenchlorid + Oxalsäure = 100; Ferridoxalat = 89; Ammonium-Ferridoxalat = 80; Kalium-Ferridoxalat = 78; Ferridtartrat = 80; Ammonium-Ferridtartrat = 80; Ammonium-Ferridcitrat = 15; Eisenchlorid + Citronensäure = 19 und Eisenchlorid + Wein-

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 60.

2) Arch. Pharm. [3], **16**, 156.

3) Berl. Ber. **13**, 725; Arch. sc. ph. nat. [3], **8**, 25.

4) Dingl. pol. J. **236**, 504.

5) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 755; Wien. Anz. 1880, 167; Wörtl. Reprud. C.Bl. **11**, 795.

säure = 25. Erhöhte Temperatur reducirt das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalz.

In einer folgenden Mittheilung beschreibt J. M. Eder in Gemeinschaft mit E. Valenta [1]) die *Oxalate des Eisens* näher. Bei Digestion von Oxalsäurelösung mit überschüsssigem Eisenhydroxyd erhielt man eine grünlichgelbe, zum Syrup eintrocknende Lösung, in welcher der Analyse nach das *normale* Ferridoxalat $Fe^2(C^2O^4)^3$ anzunehmen ist. Bei Zusatz von gleichviel Oxalsäure als schon gebunden ist, wird die Lösung hellgrün in Folge der Bildung eines sauren Oxalats. Eisenchlorid und nicht überschüssiges Ammoniumoxalat gibt beim Stehen einen rothbraunen Niederschlag von *basischem Ferridoxalat* $Fe^2(C^2O^4)^3 \cdot Fe^2(OH)^6 + 4H^2O$, welcher beim Kochen mit Wasser in *überbasisches Oxalat* $Fe^2(C^2O^4)^3 \cdot 9Fe^2(OH)^6$ übergeht. Weiter sind beschrieben ein schön krystallisirendes grünes Kalium-Ferridoxalat $K^6Fe^2(C^2O^4)^6 + 6H^2O$; ein olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat $K^2Fe^2(C^2O^4)^4 + 5H^2O$; ein grünes Natriumsalz $Na^6Fe^2(C^2O^4)^6 + 11H^2O$; ein normales Ammoniumsalz $(NH^4)^6Fe^2(C^2O^4)^6 + 8H^2O$, Ferrooxalat, Kalium-Ferrooxalat $K^2Fe(C^2O^4)^2 + H^2O$, goldgelbe Kryställchen, welche sich beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung von Ferrooxalat zersetzen. Nur in Kaliumoxalatlösung sind sie klar löslich. *Ammonium-Ferrooxalat* $(NH^4)^2Fe(C^2O^4)^2 + 3H^2O$ und Natrium-Ferrooxalat.

Freie Salzsäure in Eisenchloridlösung lässt sich nach Nicola Rease [2]) durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 1 gr Phenol in 100 cc heissem Wasser erkennen. Ist die Lösung stark sauer, so entsteht gar keine Färbung, bei wenig Säure erzeugt der erste Tropfen eine vorübergehende Amethystfärbung. Wenn keine freie Säure vorhanden ist, bleibt die Färbung bestehen.

Eisenjodür und *Kaliumchlorat* zersetzen sich allmählig unter Ausscheidung von Jod und Eisenhydroxyd. Parker [3]).

Schwefeleisen. Zur Abscheidung von Schwefelkies und Kupferkies aus Erzen soll das Erz nach C. Haber [4]) schwach geröstet und dann mittelst Magneten ausgezogen werden.

Spence-Metall wird die von Spence [5]) durch Zusammenschmelzen von *Schwefeleisen*, *Schwefelzink* und *Schwefelblei* erhaltene dunkelgraue Masse genannt, welche bei 160° schmilzt und

1) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 763.
2) Arch. Pharm. [3], **17**, 397 aus Druggist's circular and chemical gazette 1880, 132.
3) Arch. Pharm. [3], **17**, 225 aus Pharm. Journ. and Transact. 1880, 830; Pharm. Z. Russl. **19**, 689.
4) Dingl. pol. J. **236**, 431.
5) Chem. Ztg. 1880, 361; Monit. scient. [3] **10**, 920.

beim Erstarren sich ausdehnt. Aus letzterem Grunde ist sie zur Herstellung von Abgüssen, zum Dichten von Gasleitungsröhren etc. sehr brauchbar. Säuren und Alkalien, selbst Königswasser greifen es kaum an.

Eisenvitriol empfahl Edwin Johanson [1]) in nicht verstopften, sondern nur mit Papier überbundenen Gefässen aufzubewahren, in welchen er sich unverändert erhalte, während in geschlossenen Flaschen rasch Oxydation eintritt. J. sucht den Grund für diese Erscheinung im Auftreten von *Ozon*, welches in geschlossenen, theilweise mit Vitriol gefüllten Gefässen durch Jodkaliumstärkepapier erkannt werden könne. (Sollte nicht die mit eingeschlossene Feuchtigkeit eine Ursache der leichteren Oxydation der Krystalle sein? Ref.)

Basische Sulfate. Auf eine umfangreiche Arbeit Spencer Pickering's [2]) über die Existenz basischer Sulfate des Eisenoxyds von bestimmter Formel muss verwiesen werden. Vf. citirt 15 verschiedene derartige Sulfate, welche von anderen Chemikern beschrieben worden sind, und glaubt, dass von diesen wohl nur die Existenz des Körpers $Fe^2O^3 \cdot 2SO^3$ genügend bewiesen sei und selbst diese nur durch eine einzige Analyse. Vf. selbst bringt Beweise für die Existenz des Sulfats $2Fe^2O^3 \cdot SO^3$ und ist der Ansicht, dass alle übrigen Sulfate Gemenge seien.

Ferrocyanverbindungen. S. Tanatar [3]) fand, dass auch *Natronsalze* sich zur Bildung von Ferrocyaniden eignen, entgegen der Thatsache, dass Soda mit Thierkohle geschmolzen kein Cyannatrium bildet. Aus 10 gr Thierkohle, 25 gr NaCl, 5 gr Na^2CO^3 wurden 2,17 gr, bei Zusatz von noch 3 gr $CaCO^3$ sogar 2,3 gr Ferrocyannatrium erhalten, während Pottasche mit derselben Kohle nur 2,15 gr Ferrocyankalium lieferte. Die Schwierigkeit der Reinigung des Natronsalzes durch Krystallisation steht der Anwendung jener Reaction noch entgegen.

Die *Umwandlung von Ferrocyankalium* in die *Ferriverbindung* durch *Bleisuperoxyd* unter Einleiten von Kohlensäure ist 1857 von Schönbein empfohlen worden, R. Böttger hat diese Methode neuerdings wieder beschrieben, sättigt das freiwerdende Alkali jedoch nicht mit Kohlensäure, sondern macht die Lösung durch Kali stark alkalisch; G. Lunge und v. Potworowski [4]) zeigten jedoch, dass nur bei Sättigung des freien Alkalis durch Kohlensäure überhaupt

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 710.
2) Ch. Soc. J. 1880, 807.
3) Dingl. pol. J. **287**, 234.
4) Dingl. pol. J. **288**, 75.

Ferridcyankalium gebildet wird. Die Luftkohlensäure mag bei Böttger's Versuch mitgewirkt haben.

Eine Lösung von Berlinerblau in conc. Salzsäure hat eine gelbliche Farbe und scheidet auf Zusatz von Wasser wieder Berlinerblau aus. Lässt man jedoch jene Lösung an feuchter Luft stehen, so scheidet sich nach Wilh. Gintl [1]) das Berlinerblau in klein krystallisirtem Zustand aus. Die Krystalle haben Kupferglanz und scheinen hexaedrisch zu sein. Sog. Turnbull's Blau verhält sich ganz gleich und ist wohl mit Berlinerblau identisch. Vf. beobachtete weiter, dass Eisenoxydulsalze durch Ferridcyankalium zunächst zu Ferridsalzen oxydirt werden, wie durch Zusatz von Rhodankalium bewiesen wird.

Meteorite. Ein aus gediegenem Eisen bestehender *Meteorit* aus *Alabama* wurde von W. E. Hidden [2]) beschrieben; einen ähnlichen Meteorit aus *Californien* analysirte Chas Upham Shepard [3]).

Peckhamit, ein neuer Meteorit von Emmet County (Jowa) (1879). J. Lawrence Smith [4]), $RO2SiO^2 + 2RO \cdot SiO^2$.

Am 4. Januar 1880 auf Dominik gefallener *vulkanischer Staub* wurde von Daubrée [5]) näher untersucht. Der Staub enthielt unzählige Pyritkrystalle, Feldspath, Calciumcarbonat etc. und in dem löslichen Antheil. Chlorkalium, Chlornatrium, Gyps und organische Stoffe.

Meteorit von *Albarello.* Analyse von Pietro Maissen [6]).

Aristides Brezina [7]) fand papierdünne *Troilitlamellen*, sog. Reichenbach'sche Lamellen, an verschiedenen *Meteoriten.*

Mineralien. *Scorodit* erhielten Verneuil und Bourgeois [8]) künstlich krystallisirt durch Erhitzen von Eisendraht mit einer Lösung von arseniger Säure in zugeschmolzener Röhre auf 140—150°.

Urusit (Kaukasus) ist nach A. Frenzel [9]) $Na^4Fe^2S^4O^{17} + 8H^2O$.

Stypticit aus Chile ist nach A. Brun [10]) $Fe^2H^4S^2O^{11} + 8aq$.

Martit aus Minas Geraes (Brasilien) ist nach Gorceix [11]) ebenso wie die übrigen in Pyritform dort vorkommenden Eisenverbindungen Limonit, Oligist, Magneteisen etc. wahrscheinlich nur umgewandelter Pyrit.

1) Pol. Notizblatt **35**, 137; C.Bl. **11**, 357.
2) Sill. amer. J. [3], **19**, 370.
3) Sill. amer. J. [3], **19**, 381.
4) Sill. amer. J. [3], **20**, 136; Compt. rend. **90**, 1460.
5) Compt. rend. **90**, 1624.
6) Gaz. ch. it. **10**, 20.
7) Wien. Anz. 1880, 177.
8) Compt. rend. **90**, 223; Bull. soc. chim. **33**, 49, 151.
9) Groth Z. **5**, 282.
10) Groth Z. **5**, 104.
11) Compt. rend. **90**, 316.

Mangan. *Bestimmung.* C. Rössler [1]) hat seine auf die Anwendung von Silbernitrat und Ammoniak begründete massanalytische Bestimmungsmethode des Mangans und Kobalts ausführlicher beschrieben. Die Resultate sind ebenso genau als diejenigen der Gewichtsanalyse und in ebensoviel Stunden erreichbar als letztere in Tagen.

Das Volhard'sche Verfahren Mangan durch Titrirung mit Permanganat zu bestimmen wurde von Alex. E. Haswell [2]) controlirt und als sehr genau empfohlen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Mangans fällt John Pattinson [3]) dasselbe mit Chlorkalk als *Superoxyd,* fügt Eisenvitriollösung zu und titrirt das nicht oxydirte Eisen zurück.

Eine *Trennung des Mangans vom Eisen* begründen Beilstein und Jawein [4]) auf die alleinige Fällbarkeit des Mangans als Dioxyd durch *Jod* aus einer Lösung der Oxyde in überschüssigem Cyankalium.

In einer weiteren Mittheilung wird die Fällung des Mangans durch Kochen der Lösung mit concentrirter *Salpetersäure* und Kaliumchlorat empfohlen.

Manganmanganite. In einer mit vielen analytischen Belegen versehenen ausführlichen Abhandlung gelangt V. H. Veley [5]) zu folgenden Schlüssen. Das durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Mangan entstehende Oxyd ist ein *Manganmanganit* von der Formel $MnO \cdot 5MnO^2 = Mn^6O^{11}$. In einem Luftstrom erhitzt geht es schon bei 140° unter Sauerstoffaufnahme in das Manganit $MnO \cdot 11MnO^2 \cdot H^2O$ über. In reinem Sauerstoff tritt schon bei 100° Absorption ein, welcher zur Verbindung $MnO \cdot 23\,MnO^2 \cdot 2\,H^2O$, niemals aber zum reinen Dioxyd führt. Das erstgenannte Manganmanganit bildet innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die einige Stunden beständigen Hydrate $MnO \cdot 5\,MnO^2 \cdot 2\,H^2O$ und $2(MnO \cdot 5\,MnO^2) \cdot 3\,H^2O$.

Braunsteinanalyse. Im Hinblick auf die Manganhyperoxydbestimmung durch Eintragen der Substanz in saure Jodkaliumlösung und directes Titriren mit Hyposulfit untersuchte Spencer Umfreville Pickering [6]) den Einfluss der Temperatur, Verdünnung, Zeit, nnd der anwesender Salzsäure auf die Reaction zwischen Jod und Natriumhyposulfit. Weiterhin stellte Vf. die Resultate zu-

1) Ann. Ch. **200**, 323; Jahresb. f. r. Ch. 1879, 91.
2) Dingl. pol. J. **235**, 387.
3) Z. anal. Ch. **19**, 346; Ch. Soc. J. 1879, 365.
4) Bull. soc. chim. **33**, 537; **34**, 42.
5) Ch. Soc. J. 1880, 581.
6) Ch. Soc. J. 1880, 128.

sammen, welche die Bunsen'sche Methode und eine Variation derselben (Einleiten eines Luftstroms während der Destillation) bei der Analyse von künstlichem Mangansuperoxyd und Kaliumbichromat ergaben. Vf. erklärt jene Modification als genau und bequemer ausführbar.

Nach C. R. A. Wright und A. E. Menke [1]) enthält aus Lösungen niedergeschlagenes *Mangandioxyd* 1 Mol. Wasser, welches sich jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht abspaltet. Der Sauerstoff des gefällten MnO^2 fängt erst bei 210° an wegzugehen. Mit Kali gekocht wird eine der Formel $5MnO^2 \cdot K^2O$ entsprechende Menge Kali aufgenommen. Enthält die Lösung nur wenig Kali oder andere metallische Oxyde, so enthält der Niederschlag stets weniger Sauerstoff als der Formel MnO^2 entspricht. Der durch Reduction von $KMnO^4$, durch Glycerin oder Alkohol entstehende Niederschlag ist von veränderlicher Zusammensetzung, aber nie $Mn^4KH^3O^{10}$ (Morawsky und Stingl). W. und M. bestätigen Sörgens Beobachtung, dass durch Erhitzen von salpetersaurem Mangan auf 160° reines MnO^2 resultire, dagegen zeigen sie, dass der durch Einwirkung von $KMnO^4$ auf Manganoxydullösungen erhaltene Niederschlag stets mehrere Procente des Alkalis enthält, anstatt Spuren wie Volhard angiebt.

Manganoxydul oxydirt sich nicht an der Luft, wenn es frei von Alkali ist, aber leicht, wenn letzteres vorhanden ist.

Manganchlorid ist im Salzsäurestrom merklich *flüchtig*.

Braunstein und Salzsäure. Die bei der Gewinnung von Chlor aus Salzsäure und Mangandioxyd eintretenden *Reactionen* prüfte Berthelot [2]) an der Hand der Thermochemie - und gelangte zum Schluss, dass ein *Chlorhydrat des Manganperchlorids* $MnCl^4 + nHCl$ entstehe, bei dessen Dissociation durch Wärme Chlor frei wird. Concentrirte Manganchlorürlösung, welche etwa mit der Hälfte ihres Volumens an concentrirter Salzsäure (30procentig) gemischt ist, vermag bei 14° 5,9 gr Chlor per Liter aufzunehmen und erhält dabei eine braune Farbe.

Braunstein, welcher zur Chlorentwicklung diente, enthielt *Antimon.* H. Reinsch [3]).

Den Weldon'schen Regenerationsprozess des Braunsteins verbesserten Colson und Bernard [4]), indem sie zur Neutralisation der sauren Manganlauge den oxydirten Schlamm benutzten, dessen Kalk-

---

1) Ch. Soc. J. 1880, 22.
2) Compt. rend. **91**, 251.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 111.
4) Bull. soc. chim. **33**, 50.

sich als Chlorcalcium auflöst, während fast reines Mangandioxyd hinterbleibt.

Jul. Post [1]) setzte seine Versuche über die Natur des sog. Weldon'schlammes fort und brachte Beobachtungen, welche mit der Existenz einer manganigen Säure im Widerspruch stehen; weiterhin wurden Versuche erwähnt, welche die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls betreffen. Vf. fand dabei, dass der beim Fällen von Manganchlorür mit Alkali oder Kalk erhaltene Niederschlag chlorhaltig ist und ein Manganoxychlorür enthalte.

Ueber die Natur des sog. Weldon'schlammes und die hierauf bezüglichen Bestimmungsmethoden erhob sich zwischen Jul. Post und G. Lunge eine längere Discussion [2]).

Mangansuperoxyd im Quellabsatz. Ein schwarzer Absatz in einem Brunnen Hannovers enthielt nach A. Stromeyer [3]) 58,43 % MnO^2, 13,89 % MnO, 22,05 % Wasser und andere Bestandtheile in geringerer Menge. 1 Liter des filtrirten Wassers enthielt 0,002 $FeCO^3$ und 0,004 $MnCO^3$.

Manganborat wird als Zusatz beim Schmelzen des *Nickels* empfohlen um den schädlich wirkenden absorbirten Sauerstoff wegzunehmen (Monit. scient. [3] **10**, 1142).

Manganmineralien. Manganhaltige *Apatite* von Branchville (Conn.) Analysen von Samuel L. Penfied [4]).

Ueber *Mallardit und Luckit* von *Carnot* s. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 93. Analysen von E. Mallard [5]).

Krystallisirter *Manganspath* von Horhausen. Analysen etc. von F. Sansoni [6]).

Polianit. Krystallisirtes Mangansuperoxyd. Die *künstliche Darstellung* desselben gelang Alex. Gorgeu [7]) durch Erhitzen von Mangannitrat auf 155—162° im Oelbade.

Chrom. Zur *Bestimmung des Chroms* oxydirt W. J. Sell [8]) die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kochhitze. Durch Zusatz von Natriumcarbonat, bis zur leicht alkalischen Reaction, und Alkohol lässt sich die Uebermangansäure allein reduciren.

Dass bei *Bestimmung des Chroms* als Oxyd stets zu viel ge-

1) Berl. Ber. **13**, 50, 53.
2) Dingl. pol. J. **236**, 225.
3) Dingl. pol. J. **236**, 262.
4) Sill. amer. J. [3], **19**, 367.
5) Groth Z. **4**, 405.
6) Groth Z. **5**, 250.
7) Groth Z. **4**, 408.
8) Arch. Pharm. [3], **16**, 72.

funden wird hat nach Th. Wilm [1]) seinen Grund in der Oxydation des Chromoxyds beim Glühen. Das geglühte Oxyd gibt an Wasser Chromsäure ab. Die Anwesenheit von Kalk aus dem Glas etc. stammend gibt vorzüglich Veranlassung zu jener Oxydation.

Eine gut deckende *grüne Farbe* stellt Thomas Douglas [2]) durch Zusatz von 20 % Schwefelsäure zu gefälltem Bariumchromat und darauffolgendes Glühen dar.

Chromhydroxyd liefert nach H. Moisau [3]) beim Erhitzen im Chlorstrom rothe Dämpfe von Chromsäurechlorid CrO^2Cl^2 während Cr^2Cl^6 zurückbleibt. Als Zwischenproduct scheint das Oxydchlorür Moberg's, ein braunes Pulver, zu entstehen. Ist das Chlor feucht, so wird mehr der flüchtigen Verbindung gebildet. Vf. erklärt den Vorgang durch $Cr^2O^3 + 6Cl = Cr^2Cl^6 + 3O$ und $Cr^2Cl^6 + 4H^2O + 6Cl = 2CrO^2Cl^2 + 8HCl$. *Chromchlorid* liefert beim Ueberleiten von Sauerstoff in der That bei 440° Chromsäurechloriddämpfe. Chromhydroxyd geht beim Erhitzen im Sauerstoffstrom in eine grauschwarze Verbindung über deren Zusammensetzung sich der Formel CrO^2 nähert und mit Salzsäure Chlor entwickelt. Geglühtes Chromoxyd verhält sich dagegen bei allen diesen Reactionen indifferent.

Chromchlorid. Beim zehnmonatelangem Stehen einer mit Salzsäure vermischten Kaliumbichromatlösung erhielt A. Mengeot [4]) violette und grüne Krystalle, welche Vf. (wie es scheint ohne sie analysirt zu haben Ref.) als Chromchlorid auffasst und annimmt, dass sich auch Chromchlorür gebildet haben müsse, da nur bei dessen Gegenwart das violette Chlorid löslich ist.

Chromsulfide. Nicht geglühtes Chromoxyd wird nach H. Moissau [5]) beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom zu braunschwarzem *Sesquisulfid.* Dasselbe wird beim Erhitzen in Chlor oder Sauerstoff zersetzt und liefert Chlorid resp. Oxyd; in Wasserstoffgas geglüht geht es in *Chromsulfür* über, ein schwarzes Pulver. Auch durch Glühen von Chromchlorür in Schwefelwasserstoff wird dasselbe erhalten. Mit Schwefelkalium verbinden sich diese Sulfide zu leicht zersetzbaren Doppelsulfiden.

Sesqui- und Protoselenide des Chroms werden in analoger Weise erhalten; beide sind von schwarzer Farbe.

Chromhydroxyd und Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht geben

---

1) Bull. soc. chim. **34**, 86; C.Bl. **11**, 615; s. übrigens Jahresber. f. r. Ch. 1879. 94.
2) Arch. Pharm. [3], **17**, 153.
3) Compt. rend. **90**, 1357.
4) Compt. rend. **91**, 390.
5) Compt. rend. **90**, 817.

nach Max Gröger [1]) Chromsulfürsulfid Cr^3S^4 als grauschwarzes Pulver, welchem Wasserstoff bei Glühhitze keinen Schwefel zu entziehen vermag. An der Luft erhitzt, geht es unter Erglühen in grünes Chromoxyd und SO^2 über. Das Sulfürsulfid ist in kochender concentrirter Salzsäure kaum löslich, dagegen löst concentrirte Salpetersäure besonders beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung beim Erhitzen unter Entwicklung von SO^2 und Abscheidung von Schwefel und eines grünlichweissen Körpers.

Chromhydroxyd mit überschüssigem Zinkhydroxyd gemischt und mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht gab *Zinksulfochromit* $ZnCr^2S^4$, welches beim Ausziehen des überschüssigen Zinksulfids durch Salzsäure unangegriffen zurückbleibt. Die Farbe dieser dem Zinkchromit $ZnCr^2O^4$ analogen Verbindung ist dunkel braunviolett. Gegen Säuren verhält sich das Sulfochromit ähnlich dem Chromsulfürsulfid und geht beim Erhiten an der Luft unter Erglühen in graugrünes Zinkchromit $ZnCr^2O^4$ (kein Gemenge? Ref.) über.

Ferrosulfochromit, $FeCr^2S^4$, wurde in analoger Weise dargestellt und bildet ein schwarzes Pulver, *Manganosulfochromit*, $MnCr^2S^4$, ebenso erhalten ist ein chokoladebraunes, auch in Salzsäure unlösliches Pulver.

Chromate. Kalium-Kupferchromat $K^2CrO^4 \cdot 2CrO^3(CuO)^3 + 3H^2O$ von Knop und Freese erhalten existirt nach Max Rosenfeld [2]) nicht; der aus Kaliumchromat und Kupfersulfat stets entstehende braune oder gelbe Niederschlag ist das bekannte basische Chromat $(CuO)^3CrO^3 + 2H^2O$. Derselbe Körper bildet sich aus Kaliumbichromat und Kupferhydroxyd. Aus Kaliumbichromat, Kupfersulfat und Aetzkali entsteht zuerst jener rothbraune Niederschlag, ferner bei passenden Verhältnissen der Substanzen ein gelber Niederschlag von der Formel $7CuO \cdot 2CrO^3 + 5H^2O$ und ein grüner, nach dem Trocknen braunen Niederschlag $7CuO \cdot CrO^3 + 5H^2O$.

Dichromate. K. Preis und B. Raymann [3]) veröffentlichten Versuche, welche die von Schulerud gemachten Angaben über die Bildung dichromsaurer Salze zweiwerthiger Metalle widerlegen und die älteren Beobachtungen Bahr's und Zettnow's bestätigen. Wasserfreies Bariumdichromat bildet ein aus Nädelchen bestehendes braungelbes Pulver, welches durch Wasser in gewöhnliches, hellgelbes Monochromat umgewandelt wird. Diess erkläre das Misslingen der Schulerud'schen Versuche. Ausser dem wasserfreien

1) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 242; Wien. Anz. 1880, 62.
2) Berl. Ber. **18**, 1469.
3) Berl. Ber. **18**, 340.

Salz wurde noch das Salz $BaCr^2O^7 + 2H^2O$ aus der Mutterlauge in Krystallen erhalten. Ferner konnte das von Bahr dargestellte *Strontiumdichromat* $SrCr^2O^7 + 3H^2O$ und ein *Trichromat* $SrCr^3O^{10} + 3H^2O$ gewonnen werden. Bleichromat geht durch concentrirte Chromsäurelösung in Bleidichromat, ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver über. Auch ein wasserhaltiges Salz annähernd von der Zusammensetzung $PbCr^2O^7 + 2H^2O$ wurde bei etwas verdünnterer Flüssigkeit erhalten.

Fluorchromsaures Ammonium. Nach L. Varenne [1]) bilden sich beim Eindampfen von Ammoniumbichromat mit Flusssäure rothe Kryställchen von fluorchromsaurem Ammonium. Dabei zeigte sich vorübergehend eine Gasentwicklung und ein charakteristischer Geruch, welcher nicht demjenigen des Chlors ähnlich war. Vf. will prüfen, ob es Fluor gewesen ist. Das Platingefäss war nach der Operation angegriffen.

Chlorchromate. Georg Praetorius [2]) beschrieb die Darstellung und Eigenschaften von elf Salzen der Chlorchromsäure in ausführlicher Weise. Das Magnesiumchlorochromat $Mg(OCrO^2Cl)^2 + 9H^2O$ wurde nach Peligot's Angabe durch Eindampfen einer aus Magnesiumcarbonat, Chromsäure und verdünnter Salzsäure erhaltenen Lösung in röthlichgelben Krystallmassen erhalten. Das Nickelsalz $NiCr^2O^6Cl^2 + 9H^2O$ und das analog zusammengesetzte Kobaltsalz bildete sich auf Zusatz von Chromacichlorid CrO^2Cl^2 zu einer conc. Lösung der Chromate, wobei sich dunkelorangegelbe Krystalle abschieden. Das analoge Zinksalz wurde ebenso wie das Natriumsalz $NaOCrO^2Cl + 2H^2O$ auf dieselbe Weise gewonnen. Bariumchromat mit Eisessig und Chromacichlorid digerirt liefert eine orangegelbe Masse, aus welcher beim Trocknen kein reines Salz erhalten werden konnte; als aber das Product mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig behandelt wurde, bildeten sich schöne Krystalle von der Formel $Ba(OCrO^2Cl)^2 \cdot 4C^2H^4O^2 \cdot 2H^2O$. Die Essigsäure spielt hier die Rolle des Krystallwassers.

Chlorchromsaures Chlorbarium $Ba\left\langle\begin{matrix}O-CrO^2Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ wurde durch Erhitzen der Mutterlauge des rohen Chlorochromats mit Salzsäure erhalten. Goldgelbe Kryställchen. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure erhält man das Salz mit 1 Mol. H^2O.

Das *Strontiumsalz* $Sr(OCrO^2Cl)^2 + 4H^2O$ wurde ebenfalls unter Anwendung von Eisessig und Chromacichlorid erhalten. Carmin-

1) Compt. rend. **91**, 989. 2) Ann. Ch. **201**, 1.

rothe, hygroscopische Krystallmasse, Peligot's Angabe, dass das Calciumsalz sich analog dem Magnesiumsalz bereiten lasse, fand Vf. nicht bestätigt, da er nur Chlorcalciumkrystalle erhielt. Bei Anwendung von Chromacichlorid und Eisessig, welchem gleiche Theile Wasser und Chromsäure beigemischt sind, gelang es dagegen das Salz $Ca(OCrO^2Cl)^2 + 5H^2O$ als gelbe zerfliessliche Krystallmasse zu erhalten. Salze des *Cadmiums, Kupfer's, Silber's, Blei's* und *Eisens* konnten nicht gewonnen werden.

Die Salze der Chlorchromsäure sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Erhitzen braune Dämpfe von CrO^2Cl^2 entwickeln.

Uran. Spec. Wärme des Uranoxyduloxyds und das Atomgewicht des Uran's bestimmte Julius Donath [1]).

Uranfluoride. Beim Auflösen von grünem *Uranoxyduloxyd* U^3O^4 in Flusssäure erhielt A. Ditte [2]) gelbe Krystalle der Verbindung $U^2Fl^6 \cdot 8\,HFl$. Beim Glühen an der Luft bilden sich aus diesem Körper schwarze Krystalle von Uranoxydul U^2O^2 während mit Wasser hierauf aus dem Product das Uranfluorid U^2Fl^6 extrahirt wird. Auf dem Filter blieb das *Uranylfluorür* $U^2O^2Fl^2$ als grünes Pulver, welches beim Glühen im geschlossenen Gefäss ein Krystallsublimat des *Oxyfluorürs* U^2OFl^4 liefert. Das *Uranylfluorür* $U^2O^2Fl^2$ kann auch durch Erhitzen von Uranoxydul mit concentrirter Flusssäure erhalten werden. Das Uranoxydul wird am bequemsten durch Zusatz einiger Tropfen Flusssäure zum Oxyduloxyd U^3O^4 und Glühen der Masse erhalten werden. Vf. bespricht die bei diesen Processen stattfindenden Reactionen und erwähnt dann das Verhalten geschmolzener Alkalifluoride zu Uranoxyduloxyd. Hierbei werden Krystalle folgender unlöslicher Verbindungen erhalten: $U^2O^2Fl^2 \cdot 4KFl$; $U^2O^2Fl^2 \cdot 4RbFl$; $U^2O^2Fl^2 \cdot 4NaFl$; $U^2O^2Fl^2 \cdot 4LiFl$. Die sauren Fluoride der Alkalimetalle geben dagegen lösliche wasserhaltige Fluoride der Formel $U^2OFl^4 \cdot 4MFl + nH^2O$.

Uranphosphate. Uran gibt nach Chastaing [3]) gelbe Salze mit Orthophosphorsäure, Natriumpyrophosphat ($2U^2O^3 \cdot P^2O^5 + 4H^2O$), Metaphosphat ($2U^2O^3 \cdot P^2O^5 + xH^2O$ und $4U^2O^2 \cdot 3P^2O^5 +$ 9 oder 10 H^2O) und mit Metaphosphorsäure ($4U^2O^3 \cdot 3P^2O^5$ und $U^2O^3 \cdot 2P^2O^5$).

Grüne Salze entstehen mit Orthophosphorsäure oder ihrem Natriumsalz ($U^2O^2 \cdot P^2O^5 \cdot H^2O + 2\,H^2O$), Natriumpyrophosphat $U^2O^2 \cdot$

1) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 97; Wien. Anz. 1879, 108; Wien. Ber. **79**, 699.
2) Compt. rend. **91**, 115, 166.
3) Bull. soc. chim. **34**, 23; Arch. Ph. [3], **17**, 154 aus Rép. de Pharmacie 1880, 107.

$P^2O^5 + 3 H^2O$ und mit Metaphosphat ($3 UO \cdot 3 P^2O^5 + 3 H^2O$ und $UO \cdot P^2O^5 + 3 H^2O$).

Electrolyse von Uranlösungen. Uranacetatlösung scheidet Uran beim Passiren des galvanischen Stroms nach Edgar F. Smith[1]) in Form von Uranoxyduloxydhydrat $U^3O^4 \cdot H^2O$ als schwarzes Pulver ab. Weiter wurde Natrium-Uranacetat $U^2O^2(C^2H^3O^2)^2 \cdot NaC^2H^3O^2$ ($U = 120$); Kalium-Uranacetat $U^2O^2(C^2H^3O^2)^2 \cdot KC^2H^3O^2$; Barium-Uranacetat $2U^2O^2(C^2H^3O^2)^2 \cdot Ba(C^2H^3O^2)^2 + 6H^2O$ dargestellt und ihre *Analyse durch electrolytische Abscheidung* des Urans ergab, dass auf diesem Weg das Uran bestimmt werden kann.

Molybdänsäure resp. deren Ammoniumsalz gab bei der Electrolyse ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, welcher sich jedoch als Molybdänhydroxyd $Mo^2O^3 \cdot 3H^2O$ erwies.

Wolframsaures Natrium gab in essigsaurer, kochender Lösung electrolysirt eine tiefblaue Flüssigkeit und einen geringen blauen, später sich bräunenden Niederschlag der wohl W^2O^5 ist und in $W(OH)^4$ übergeht.

Vanadinsaures Ammonium lieferte bei gleicher Behandlung eine gelbe, dann grüngelbe Farbe; Vanadinchlorid gab ausserdem Chlorentwicklung.

Didymsulfat gab in essigsaurer Lösung anscheinend Didymmetall. Cersalze lieferte keine zufriedenstellende Resultate; das Chlorid schied am Zinkpol einen gelben Niederschlag aus.

Uranchloracetate etc. Natriumuranat löst sich nach F. W. Clarke und Mary E. Owens[2]) leicht in chlorirter und bromirter Essigsäure und bildet Salze, welche den Natrium-Uranacetaten analog sind. Dargestellt wurden:

Natrium-Uranmonochloracetat $NaC^2H^2ClO^2 \cdot 2UOC^2H^2ClO^2 + 2H^2O$.
Dichloracetat $NaC^2HCl^2O^2 \cdot 2UOC^2HCl^2O^2$.
Monobromacetat $NaC^2H^2BrO^2 \cdot 2UOC^2H^2BrO^2$. Trichloracetat konnte nur als gummöse Masse erhalten werden.

Uranroth. Clemens Zimmermann[3]) studirte das Verhalten des Uranylsulfids und fand, dass Uranylsulfid beim Kochen mit der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit im Kohlensäurestrom glatt in Uranoxydul und Schwefel zerfällt: $Ur^2O^2S = 2UrO + S$. Das bei längerem Stehen des schwarzen Sulfids unter kaltem Schwefelammonium bei Luftzutritt entstehende bekannte Uranroth verdankt seine Bildung dem Gehalt des Schwefelammoniums an Hyposulfit.

---

1) Amer. Ch. J. **1**, 329; Berl. Ber. **18**, 751.

2) Amer. Ch. J. **2**, 331.

3) Ann. Ch. **204**, 204.

Das *Uranroth* ist entgegen der Angabe Remelé's völlig amorph und der Uebergang des schwarzen Sulfids in den rothen Körper beruht nicht, wie R. glaubt auf einem der Zinnoberbildung analogen Krystallisationsprozess. Vf. beschreibt ferner das Verhalten der Sulfide gegen viele Reagentien und empfiehlt als bequeme Darstellungsmethode des Uranylroths das gefällte braune Uranylsulfid mit Kaliumsulfhydratlösung zu kochen, wobei es in wenigen Minuten in einen ziegel- dann blutrothen Körper übergeht. NaHS und $Ba(SH)^2$ liefern ebenfalls rothe Körper. Je nach seiner Darstellungsweise enthält das Uranroth Ammonium, Kalium etc. Im Ammoniumuranroth, in welchem Vf. mehr Ammonium fand als Remelé angab, lässt sich durch Kochen mit Kalilauge das NH^4 durch die äquivalente Menge von Kalium ersetzen, während NH^3 entweicht.

Uranroth ist als eine *Uranoxydverbindung* zu betrachten, welche noch Schwefel, eine zweite Basis und wahrscheinlich etwas unzersetztes Uranylsulfid enthält und vielleicht im rein gedachten Zustand der Formel $Ur^2O^2\langle{}^{OM'}_{SM'}$ entspricht.

In einer weiteren Notiz [1]) macht Vf. auf die schon von Buchholz beobachtete Thatsache aufmerksam, dass Uranylsalzlösungen, welche Lakmus schwach röthen, Curcumapapier bräunen und fügt bei, dass Zusatz von freien Mineralsäuren oder grösserer Mengen von Essigsäure die braune Färbung zum verschwinden bringt, was bei der Borsäurereaction nicht der Fall ist. Die braunrothe Farbe geht bei beiden Reactionen beim Betupfen des Streifens mit Sodalösung in Violettschwarz über.

Die in Joachimsthal angewandten technischen *Gewinnungsmethoden* von *Uran- und Vanadinsalzen*, nebst den *Prüfungsmethoden der Erze auf ihren Gehalt* und die jährliche Production jener Salze ist von Ch. Lallemand [2]) ausführlich beschrieben worden.

Uranmineralien aus Nordcarolina analysirte F. A. Genth [3]), insbesondere Uranocker (identisch mit Uranotil), Gummit, Phosphuranylit und Tobernit (identisch mit Autunit).

Uraninit (Pechblende) von Branchville (Conn.) ist nach W. J. Comstock [4]) $3\overset{IV}{R}O^2 + 2\overset{VI}{R}O^3$, worin $\overset{IV}{R} = \overset{IV}{U}$, Fe^2, Pb^2 und $\overset{VI}{R} = \overset{VI}{U}$ ist.

Gold. *Blicken desselben.* Nach dem Abtreiben von Gold mit Blei und erfolgtem Abkühlen des Golds unter seinen normalen

1) Ann. Ch. **204**, 224.
2) Monit. scient. [3] **10**, 965.
3) Groth Z. **4**, 385.
4) Groth Z. **4**, 615; Sill. amer. J. [3], **19**, 220.

Schmelzpunkt tritt nach A. D. von Riemsdijk[1]) ein helles Leuchten des Regulus ein, das mit starker Temperaturerhöhung verbunden ist. Die Legirung ist wahrscheinlich zunächst überschmolzen und erstarrt dann plötzlich, wodurch die Wärmeentwicklung bedingt ist. Osmium, Ruthenium, Rhodium und Iridium verhindern das Blicken des Goldes.

Schmelzpunkt von Gold-Silberlegirungen. Th. Erhard und A. Schertel[2]) bestimmten mit Hülfe eines Porzellanluftthermometer die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Gold-Silberlegirungen, ferner denjenigen des Kupfers (1100°) und verschiedener Gesteine und Mineralien.

Die *Bestimmung des Golds* und *Silbers in Legirungen* nach Quartation mit Zink gab C. A. M. Balling[3]) schlechte Resultate, dagegen gute nach vorhergegangener Quartation mit Cadmium. Diese letztere Methode wurde von Fr. Kraus[4]) geprüft und das Verfahren verbessert, so dass eine noch grössere Genauigkeit erzielt werden kann.

T. Egleston[5]) beschrieb die in San Francisco übliche Goldscheidungsmethode durch Quartiren mit Silber und Lösen in Schwefelsäure.

Zinn. Ueber *moleculare Veränderungen* am *Zinn und Zink.* C. Rammelsberg[6]).

Zinnchlorür und *Kaliumchlorat* erhitzen sich nach R. Böttger[7]) beim Zusammenreiben und liefern Dämpfe von chloriger Säure (? Ref.). Der Rückstand enthält überchlorsaures Kalium.

Krystallisirtes Zinnoxydul erhielt L. Varenne[8]) durch mehrtägiges Kochen eines Zinnoxydulsalzes mit Cyankalium in Form mikroscopischer Octaeder. Löslich in conc. Säuren und Alkalien.

Trennung von Arsen und Antimon. Clarke's Methode Zinn von Arsen und Antimon zu trennen (Fällung aus oxalsaurer Lösung durch H^2S wobei Zinn gelöst bleibt) besprach P. Dewey[9]).

Zirkonium. *Beccarit*, eine Zirkonvarietät von Ceylon. Analyse von G. Grattarola[10]).

Zirkon vom Isergebirg. Analyse von J. V. Janovsky[11]).

---

1) Pogg. Beibl. **4**, 607; Ann. chim. phys. [5] **19**, 66.
2) Pogg. Beibl. **8**, 347.
3) Z. anal. Ch. **19**, 201; C.Bl. **11**, 42.
4) Dingl. pol. J. **236**, 323.
5) C.Bl. **11**, 328.
6) C.Bl. **11**, 507.
7) Pol. Notizbl. **35**, 96; C.Bl. **11**, 276.
8) Groth Z. **4**, 636.
9) Amer. Ch. J. **1**, 244.
10) Groth Z. **4**, 398.
11) Berl. Ber. **13**, 142.

Platin. *Einwirkung der Hitze.* Edison [1]) fand, dass Platin durch die Hitze einer Wasserstoffflamme oder des electrischen Stromes allmählig rissig wird und zerstäubt in Folge des Austritts eingeschlossener Luft. Durch langes Erhitzen im Vacuum tritt diese Luft allmählig aus und das Metall wird viel dichter, stahlhart und silberglänzend. Eisen verhält sich ähnlich; ebenso Aluminium, welches hierauf nur bei Weissgluth schmilzt.

Zirkonerde schmelze nicht im Knallgasgebläse, wohl aber an einer viel weniger heissen glühenden Platinspirale, während *Thonerde* sich umgekehrt verhält. Die Art des Erhitzen sei also von besonderem Einfluss auf den Schmelzpunkt.

Zur *Platinirung auf galvanischem* Weg lässt sich nach R. Böttger [2]) eine Lösung von Platinsalmiak in concentrirter Natriumcitratlösung anwenden.

Neue *Platintiegel* erleiden beim Glühen anfänglich bedeutende *Gewichtsabnahme,* später bleibt das Gewicht ziemlich constant. Th. Beilstein [3]).

Platinchlorid. Die Herstellung des zur Kaliumbestimmung dienenden Platinchlorids besprach H. Precht [4]) und gab eine Tabelle über Ermittlung des Gehalts der Platinchloridlösung aus dem specif. Gewicht.

Platinbromid, $PtBr^4$, erhielten Victor Meyer und H. Züblin [5]) beim Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr. Es bildet ein schwarzbraunes, nicht zerfliessliches Pulver, welches in Wasser, leichter in Alkohol und in Aether mit tiefbrauner Farbe löslich ist.

Platojodonitrite. L. F. Nilson [6]) erhielt durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Kaliumplatonitrit bei 30—40 gelbe Krystalle von Kaliumplatojodonitrit nach der Gleichung $K^2(NO^2)^4Pt + J^2 + 3\,C^2H^6O = K^2N^2O^4J^2Pt + C^2H^4O + 2\,C^2H^5ONO + 2\,H^2O$. Analog der Constitution der Platinnitrite ist für die Jodverbindung die Constitution $\begin{matrix} K\text{-}O\text{-}NO{=}J \\ K\text{-}O\text{-}NO{=}J \end{matrix}\!\!>\!Pt$ anzunehmen. Aus den Reactionen der Verbindung ist zu entnehmen, dass sie ein aus Platin, Jod, Stickstoff und Sauerstoff bestehendes Radical enthält, welches *Platojodonitrosyl* zu nennen ist und mit zwei Hydroxylgruppen die

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 155 aus Pharm. Journ. and Transact 1879 284; Monit. scient. [3] **10**, 213; Pogg. Beibl. **4**, 163.
2) Pogg. Beibl. **3**, 37; Pol. Notizbl. **33**, 225.
3) C.Bl. **11**, 614.
4) Dingl. pol. J. **235**, 133.
5) Berl. Ber. **13**, 404.
6) J. pr. Ch. [2] **21**, 172.

Platodijododinitrosylsäure gibt, deren Salze kurz *Platojodonitrite* genannt werden, theils direct aus Platonitriten, theils durch Umsetzung des Bariumsalzes stellte Vf. eine grosse Anzahl von Salzen dar. Die Platojodonitrite des Ag, Tl, Pb und Hg sind in Wasser unlöslich, die übrigen Salze krystallisiren daraus in gelben Krystallen. Die Salze schwächerer Basen, wie Chromoxyd etc. zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Platinjodür. Die mit zahlreichen analytischen Belegen ausgestattete Abhandlung beschreibt die *Platojodonitrite* des K, Rb, Cs, NH^4, Tl, Na, Li, Ag, Ca, Sr, Ba, Pb, Mg, Mn, Ni, Fe (Oxydul), Cu, Zn, Cd, Hg (Oxydul) (Quecksilberoxydverb. existirt nicht) Be, Al, Cr, Fe (Oxyd), Y, E, Ce, La und Di.

Platinhypophosphit erhielt R. Engel [1]) beim Einleiten von *Phosphorwasserstoff* in wässrige oder besser alkoholische Platinchloridlösung als gelben Niederschlag. Beim Kochen mit conc. Kalilauge wird es unter Abscheidung von Platin und Wasserstoffgas zersetzt.

Platindoppelcyanüre. Roman Scholz [2]) beschrieb folgende Doppelcyannüre: *Hydroxylammoniumplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2NH^2OHCy + 2\,aq$, dunkelorangefarbene zerfliessliche, prismatische Krystalle mit blauer Fluorescenz. *Aethylammoniumplatincyanür* $PtCy^2 \cdot 2NH^3 C^2H^5Cy$, farblose Krystalle. *Diäthylammoniumplatincyanür* $PtCy^2 \cdot 2NH^2(C^2H^5)^2Cy$, farblos. *Triäthylammoniumplatincyanür* $PtCy^2 \cdot 2NH(C^2H^5)^3Cy$; farblos. *Anilinplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2NH^2C^6H^5HCy$; perlmutterglänzende gelbbraune Blättchen. *Paratoluidinplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2NH^2C^7H^7HCy$, rosenrothe Krystalle. *α-Naphtylaminplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2NH^2C^{10}H^7HCy$, rauchgraue schwerlösliche kleine Kryställchen. *Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2NH^4Cy + PtCy^2 \cdot 2NH^3OHCy + 7\,aq$. gelbe Prismen mit zeisiggrünem Reflex. *Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür*, $PtCy^2 \cdot 2LiCy + PtCy^2 \cdot 2NH^3OHCy + 6\,aq$; purpurrothe Prismen mit smaragdgrünem Reflex. Die krystallographischen und optischen Verhältnisse dieser Doppelcyanüre sind von Breczina (l. c.) näher untersucht worden.

Magnesium-Kaliumplatincyanür $PtCy^4Mg \cdot PtCy^4K^2 + 7\,H^2O$ erhielten A. Richard und Arm. Bertrand [3]) nach Wurtz' Angabe und beschrieben die Krystallform näher.

Ueber die *dichroïtische Fluorescenz* des *Magnesiumplatincyanürs*. E. Lommel [4]).

1) Compt. rend. **91**, 1068.
2) Wien. Monatshefte 1880 **1**, 900.
3) Bull. soc. chim. **34**, 630.
4) Pogg. Ann. [2] **8**, 634.

Palladium. Zur *Gewinnung* von Palladium fällt Wilm [1]) die betreff. Königswasserlösung durch Salmiak und dann durch Zink. Der letztere Niederschlag wird in Nitrat überführt und nach Bunsen's Vorschlag mit Quecksilber geschüttelt. Der so erhaltene Niederschlag ist jedoch noch nicht reines Palladium.

Isambert [2]) besprach die Verbindungen des *Ammoniakgases* mit *Palladiumchlorür* und -jodür und führte einige Bestimmungen der Bildungswärme jener Körper aus.

Theodor Wilm [3]) untersuchte das Filtrat, welches nach der Ausfällung des Platins durch Salmiak nach dem von Schneider'schen Scheidungsverfahren der Platinmetalle erhalten wird. Die mit Zink ausgefällten Metalle sollten an Salpetersäure nur Palladium und Kupfer abgeben, aber das durch Quecksilber abgeschiedene Platinmetall enthielt noch Platin und die übrigen Begleiter desselben. Aus der Lösung des amalgamartigen Niederschlags in Salzsäure wurden hellbraune *Krystallnadeln* von der Formel $PdCl^2 \cdot 5NH^4Cl \cdot Hg^2Cl^2$ erhalten.

Auch Palladiumchlorür-Chlorammonium $PdCl^2 \cdot 2NH^4Cl$ *ohne Krystallwasser* wurde bei der Weiterverarbeitung erhalten. Der beim Erhitzen hinterbleibende *Palladiumschwamm* besitzt ganz besonders kräftiges Absorptionsvermögen für Wasserstoff.

Es ergibt sich aus den Versuchen, dass die durch Zink ausgefällten Platinmetalle in Salpetersäure erheblich löslich sind und also das Palladium auf diese Weise nicht rein erhalten werden kann. Durch Schütteln mit Quecksilber werden ausser Palladium auch die übrigen Platinmetalle als Amalgame (?) gefällt, welche beim Abdestilliren und Glühen kein quecksilberfreies Metall hinterlassen.

Rhodium. Während Iridium und Ruthenium sich in geschmolzenem Blei mechanisch lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren, bilden Platin und Rhodium nach H. Debray [4]) krystallisirte Legirungen. Der beim Schmelzen von 1 Thl. Rhodium mit 2—3 Thln. Blei entstehende Regulus hinterlässt beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure Kryställchen der Verbindung $PbRh^2$ und ein aus schwarzen Nädelchen gebildetes Pulver, welches in Königswasser löslich und beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und rothen Dämpfen verbrennt. Die Analyse ergab keine constanten Resultate, doch enthält die Verbindung Blei und Rho-

1) Bull. soc. chim. **34**, 679.
2) Compt. rend. **91**, 768.
3) Berl. Ber. **13**, 1198.
4) Compt. rend. **90**, 1195.

dium, ferner N und O im Verhältniss der Salpetersäure. Wird eine Rhodium-Zinklegirung mit Salzsäure behandelt, so bleibt ebenfalls ein schwarzes Product zurück, welches beim Erhitzen im Vacuum kein Gas liefert, aber dabei unter Erglühen in die metallartige Verbindung von Rhodium mit Zink übergeht. Man kennt somit zwei *isomere Zustände* für derartige Legirungen. Mit Salpetersäure behandelt, nimmt die Legirung dieselbe auf und bildet die oben erwähnte, direct erhaltene explosive Verbindung.

Vanadium. *Fluoride.* H. Baker [1]) beschrieb folgende Fluorverbindungen des Vanadins: *Kaliumfluoxyvanadat* $6KFl \cdot V^2O^5 \cdot 2VOFl^3 + 2H^2O$ und $3KHFl^2 \cdot 2VOFl^3$. *Ammoniumfluoxyvanadate* $6NH^4Fl \cdot V^2O^5 \cdot 2VOFl^3 + 2H^2O$ und $12NH^4Fl \cdot 2VOFl^3$ und $3NH^4HFl^2 \cdot 2VOFl^3$. *Zinkfluoxyvanadat* $ZnFl^2 \cdot ZnO . 2VOFl^3 + 14H^2O$ und *Ammoniumfluoxyhypovanadat* $2NH^4Fl \cdot VOFl^2 + H^2O$. Diese Salze gleichen in ihrem Charakter den *Fluoxyniobaten* Marignac's, bieten aber nirgends vollkommene Analogieen.

Die *Vanadate* des K, Na und Li nehmen nach Hautefeuille [2]) beim Schmelzen an der Luft Sauerstoff auf und geben ihn, ähnlich dem Silber, beim Erstarren wieder ab. So nimmt das *Lithiumbivanadat* bei dunkler Rothgluth fast das Achtfache seines Volumen an Sauerstoff auf und entlässt dasselbe etwa bei 600° während der Krystallisation. Dieselbe ist kein einfacher physikalischer Vorgang, sondern hängt mit der Eigenthümlichkeit der Vanadinsäure unter gewissen Umständen *saure Salze* zu bilden zusammen. Jene Eigenschaft der Vanadsäure Sauerstoff aufzunehmen nöthigt ihr *Aequivalentgewicht* einer Revision zu unterziehen.

Magnesiumvanadat. S. Suguira und H. Baker [3]) erhielten auf Zusatz von Essigsäure zu einer durch Kochen von Magnesia alba mit amorpher Vanadinsäure und Wasser erhaltenen Lösung beim Eindunsten braune Krystalle von der Formel $3MgO \cdot 5V^2O^5 + 28H^2O$ und ein rothes Salz von derselben Zusammensetzung und ebenfalls triklinischer Krystallform, doch sind die Formen nicht verwandt und obige Verbindung ist somit dimorph.

Sulfide des Vanadiums. William E. Kay [4]) gelangte im Verlauf eingehender Untersuchung zu folgenden Schlüssen. Die von Berzelius beschriebenen Sulfide des Vanadiums sind *Oxysulfide;* sie entsprechen weder den Formeln V^2S^4 und V^2S^5 noch $V^2O^2S^2$ und $V^2O^2S^3$. Das von B. auf trocknem Weg erhaltene Sulfid hat

1) Ann. Ch. **202**, 254.
2) Compt. rend. **90**, 744.
3) Ann. Ch. **204**, 250.
4) Ch. Soc. J. 1880, 728.

die Zusammensetzung V^2S^3. Ausserdem existiren noch die Sulfide V^2S^2 und V^2S^5. Diese Verbindungen sind weniger stabil als die Oxyde; so wird das *Pentasulfid* durch Glühhitze in *Trisulfid* reducirt und letzteres geht bei lebhafter Rothgluth im Wasserstoffstrom in *Disulfid* über. Pentasulfid wird durch Erhitzen von Trisulfid mit Schwefel auf 400° in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt und bildet ein schwarzes Pulver.

Vanadinit von Bölet. Analyse von Th. Nordström.[1]).

Vesbium. Arcangelo Scacchi[2]) fand in Incrustationen von Spalten in Vesuvlava von 1631 einen rothen Körper, welchen er für die Säure eines neuen Elementes *Vesbium* (nach dem alten Namen des Vesuv) hält. Die Alkalisalze sind ungefärbt, werden aber bei Zusatz einer Säure gelb; das Silbersalz ist roth, das Kupfersalz gelbgrün. Schwefelwasserstoff gibt einen braunen Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, welche durch Zink braun wird. Die Phosphorsalzperle wird in der äusseren Flamme gelb, in der inneren grün gefärbt. C. Rammelsberg[3]) glaubt, dass vielleicht Vanadin vorliegen könne.

Aus dem Silbersalz ergibt sich das Atomgewicht zu 162,58, wenn die Formel Ag^2VbO^4 (analog dem Molybdat) oder 130,58 die Formel $AgVbO^3$ (analog einem Metavandat) angenommen wird.

Stas[4]) berichtet eingehender über Scacchi's Arbeit, welche dem *Vesbium* einen Platz zwischen Molybdän und Vanadium anweist. Die *Vesbinsäure* (acido vesbico) bildet mit den meisten Metallen in Wasser unlösliche, aber in Säuren lösliche Salze. *Vesbiate* (vesbiate). Die *Alkalivesbiate* geben mit den Metallsalzen, ausser den Mangansalzen, gefärbte Niederschläge. *Silbervesbiat* ist rothgelb bis mennigroth, das *Zinksalz* ist grünlich. Die Aluminium- und Eisensalze, welche aus der Incrustation durch Säure ausgezogen werden, liefern mit Salzsäure eine grüne, durch Schwefelsäure blau werdende Lösung. Die freie Säure erscheint als rothes, in Wasser fast unlösliches, in Säuren mit rother Farbe lösliches Pulver, wenn sie aus dem Silbersalz abgeschieden wird; aus farblosen alkalischen Vesbiaten frei gemacht, ist sie jedoch weiss und ein wenig in Wasser löslich. Gelbes *Kaliumvesbiat* schwärzt sich beim Erhitzen, wird trüb und unlöslich in Wasser; erhitzt man jedoch so lange bis eine klare Schmelze entsteht, so ist das Product wieder in Wasser lös-

1) Groth Z. **4**, 526.
2) Groth Z. **4**, 424.
3) Berl. Ber. **18**, 250.
4) Bull. Acad. Belg. **49**, 93; Gaz. ch. it. **10**, 21.

lich. Die löslichen neutralen Vesbiate geben einen braunschwarzen Niederschlag, wenn ihre Lösung zuerst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Salzsäure versetzt wird; bei umgekehrtem Verfahren entsteht eine starke weisse Trübung.

Niob. Titan. Armand Bertrand [1]) erhielt beim Mischen von *Titanchlorid* mit *Phosphortrichlorid* gelbe Krystalle der Verbindung $TiCl^4 \cdot PCl^3$. Schmp. 85,5°. *Chloracetyl* lieferte die Verbindung $TiCl^4 \cdot C^2H^3OCl$; *Chlorbenzoyl* gab $TiCl^4 \cdot C^6H^5COCl$, und auch mit *Aether* scheint sich Titanchlorid zu vereinigen. Alle diese Verbindungen bilden gelbe Krystalle.

Ueber *Titanate* von Smaland. C. W. Blomstrand [2]).

Iserit nannte J. V. Janovsky [3]) ein im Isergebirg gefundenes Titanat von der Formel $FeTi^2O^5$. *Iserin* (Titaneisen) ergab sich als ein isomorphes Gemisch von Eisenoxydul und Magnesiumtitanat. Auch Analysen von *Niobit*, rothem und blauem *Spinell* und von *Zirkon* des gleichen Fundorts sind angegeben.

Tantal. J. W. Comstock [4]) analysirte einige amerikanische *Tantalate*. Das eine, in *Yancey county* (N. C.) gefunden, enthielt 59,92 Tantalsäure und 23,63 Niobsäure (Verhältniss 2:3); das andere aus Northfield (Mass.) jene Säuren im Verhältniss 4:5,1 und das dritte von Branchville (Conn.) im Verhältniss 1:1,04. Die allgemeine Formel ist $(Fe, Mn)(Ta, Nb)^2O^6$.

Molybdän. *Acichloride.* Wilhelm Püttbach [5]) unterzog die Acichloride des Molybdäns, welche von Blomstrand, Liechti und Kempe bereits untersucht worden waren einer neuen Bearbeitung. Das weissgelbe, aus Molybdänsäure und Kohle durch Erhitzen im Chlorstrom leicht darstellbare Acichlorid MoO^2Cl^2 ging beim Erhitzen in Wasserstoff in das braune Oxyd MoO^2 über und erlitt auch bei höherer Temperatur in Kohlensäure diese Reduction. Beim Ueberleiten von Chlor über Molybdän und daneben befindliches Molybdänoxyd, wobei das zunächst gebildete $MoCl^5$ über das MoO^2 hinwegstrich, bildete sich das grüne Acichlorid Blomstrand's, welches aber — wie schon Hässelbarth fand — nicht die von jenem Chemiker gegebene Formel $Mo^9O^8Cl^{32}$ sondern die Formel $MoOCl^4$ besitzt. $2\,MoCl^5 + 2\,MoO^2Cl^2 + Cl^2 = 4\,MoOCl^4$.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des *Oxytetrachlorids* bildete sich ein *braunes*, leicht flüchtiges Sublimat von der Formel

1) Monit. scient. [3] **10**, 1331; Bull. soc. chim. **33**, 565.
2) Groth. Z. **4**, 520.
3) Berl. Ber. **13**, 139.
4) Sillim. amer. J. [3], **19**, 131; Groth Z. **4**, 616.
5) Ann. Ch. **201**, 123.

$Mo^2O^5Cl^4$. Ein *violettes* Oxychlorid, $Mo^2O^3Cl^6$ wurde durch Reduction des grünen Oxytetrachlorids $MoOCl^4$ im Kohlensäurestrom erhalten. Beim Erhitzen in Wasserstoff wurde dagegen etwas Molybdänmetall, sowie MoO^2Cl^2 und $MoCl^2$ und eine dunkelviolette Krystallmasse erhalten, welche ein Gemisch zu sein schien. Nach der Behandlung mit Wasser blieb die Verbindung $Mo^3O^3Cl^7$ in *braunrothen* Nadeln zurück, welche in Salzsäure schwerlöslich sind, aber von Salpetersäure und Alkalien leicht und farblos gelöst wird. Bei starkem Erhitzen des violetten Oxychlorids im Kohlensäurestrom bildet sich neben grünem und weissgelbem Acichlorid ein *hellrothes Oxychlorid* $Mo^3O^5Cl^8$ nach der Gleichung 6 $Mo^2O^3Cl^6 = Mo^3O^5Cl^8$ + 5 $MoOCl^4$ + 4 MoO^2Cl^2.

Es sind also hiernach *vier gesättigte Acichloride* (Mo sechswerthig) und 2 ungesättigte ($Mo^3O^3Cl^7$ und $Mo^2O^3Cl^4$) bekannt, das von Blomstrand noch beschriebene braune Oxychlorid $Mo^4O^6Cl^{10}$ stimmt mit der von Hässelbarth und dem Vf. dargestellten braunen Verbindung nicht überein und würde dem *Pentachlorid* entsprechen.

Wolfram. *Neutrales Natriumwolframat* wird von Abresch [1]) auf's Neue als *Reagens auf Kalk* empfohlen, wobei nur ein Ueberschuss von Wolframat vermieden werden muss, wenn es sich z. B. bei Wasseranalyse um geringe Kalkmengen handelt.

Die *künstliche Darstellung krystallisirter Wolframate* nach Geuther's Methode gelang Leopold Michel [2]) mit vielen Erd- und Schwermetallen. Analysen fehlen.

Complexe Wolframsäuren. Wolcott Gibbs [3]) versuchte complicirten anorganischen Säuren einer neuen Anordnung einzufügen und begann seine Arbeit zunächst mit den Wolframsäuren, resp. deren Salzen. Hier seien zwei Reihen zu unterscheiden, welche Vf. *normale Wolframate* und *Metawolframate* nennt. Zur ersten Reihe gehören die Verbindungen: $WO^3 \cdot Na^2O$ + 2 aq; 2 $WO^3 \cdot Na^2O$ + 6 aq; 3 $WO^3 \cdot Na^2O$ + 4 aq. Metawolframate sind 4 $WO^3 \cdot Na^2O$ + 10 aq.; $6WO^3 \cdot 2BaO$ + 12 aq. 8 $WO^3 \cdot 3(NH^4)^2O$ + 8 aq; $10WO^3 \cdot 4Na^2O$ + 23 aq; 12 $WO^3 \cdot 5Na^2O$ + 28 aq und 14 $WO^3 \cdot 6Na^2O$ + 42 aq. Manche dieser Formeln hat Vf. verdoppelt um sie dem System einzureihen; ausserdem sind zahlreiche Wolframate analysirt worden, um ihre Formel festzustellen und in allen Fällen, bei welchen die von anderen Chemikern aufgestellten Formeln sich jener Klassificirung nicht unterordnen liessen, wird die nähere Prüfung

1) Arch. Pharm. [3], **16**, 395.
2) Groth. Z. **4**, 410.
3) Amer. Ch. J. **1**, 1, 217.

ergeben, dass Gemische vorlagen. Lefort's Di- und Trisalze konnte Vf. nicht erhalten.

Die *Molybdate* lassen sich in ganz analoge Reihen bringen. Schliesslich stellt Vf. Structurformeln für einige Wolframate und Molybdänchloride und -bromide auf.

In einer Fortsetzung seiner ausführlichen Arbeit behandelt Wolcott Gibbs [1]) die Phosphor-Wolframate mit 24, 22, 20, 18, 16 und 14 Molecülen WO^3 und dehnt seine Untersuchung auch auf *Arsen-Wolframsäuren* mit 6 und 16 Mol. WO^3 aus. Die Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Die *Phosphorwolframate* bilden eine Reihe, in welcher das unterste Glied wahrscheinlich 6 Mol. Wolframsäure auf 1 Mol. Phosphorsäure und das höchste Glied 24 Mol. Wolframsäure auf 1 Mol. Phosphorsäure enthält. Die grössere Zahl der Verbindungen enthält das Wolfram in geraden Atomzahlen. Die höchste Zahl von Basenatomen ist sechs (alter Styl), woraus folgt, dass die Säure 12 Hydroxylgruppen enthält. In allen Fällen erscheint die Zahl der durch ein einwerthiges Metall ersetzten Hydroxylgruppen als eine gerade. In einem Fall sind zwei Phosphorwolframate verschiedener Ordnung zu einer Verbindung vereinigt. In allen beobachteten Fällen ist die Angabe der Basen- oder Hydroxylmolecüle mehr als ausreichend die anwesende Phosphorsäure zu sättigen, wenn wir die Säure als zwölfbasisch ansehen. Ein Theil der Base oder Hydroxylgruppen muss also an Wolframsäure gebunden sein. Vf. stellt dann noch die Formeln aller in seiner Arbeit beschriebenen Phosphorwolframate zusammen und aus dieser Tabelle ergibt sich, dass *sämmtliche* Säuren *zwölfbasisch* sind.

Phosphorwolframsäure. Max Sprenger [2]) untersuchte die *Phosphorwolframsäure* neuerdings und fand, dass zur Erlangung genauer Zahlen, die Trennung der Phosphorsäure von Wolframsäure nach den gewöhnlichen Methoden nicht ausgeführt werden darf. Vf. fällt die Wolframsäure durch Kochen mit Gerbsäure und gelangte für die *Phosphorwolframsäure* zur Formel $24\,WO^3 \cdot P^2O^5 + 61\,H^2O$. Vf. analysirte noch drei verschiedene Bariumsalze mit 1, 2 und 3 Ba, ein Kupfersalz mit 3 Cu und 2 Silbersalze mit 2 und 3 Ag^2. Wird mehr Baryt zur Lösung der Säure zugefügt als dem Salz mit 3 Barium entspricht, so scheidet sich Bariumwolframat aus und die Lösung liefert Krystalle von der Formel $7BaO, P^2O^5 \cdot 22WO^3 \cdot X$ aq.

---

1) Amer. Ch. J. **2**, 217, 281. 2) J. pr. Ch. [2] **22**, 418.

Borwolframsäure. Kaliumborwolframat $2K^2O \cdot 12WO^3 \cdot B^2O^3 + 15Aq$ erhielt Daniel Klein [1]) bei zwölfstündigem Kochen der Lösungen gleicher Gewichte Wolframsäurehydrat und Kaliumpentametaborat $KH^4B^6O^{10} + 2aq$ in Krystallen. Aus Bariumchlorid und Kaliumborduodeciwolframat wurde $2BaO \cdot 10WO^3 \cdot B^2O^3 + 20Aq$ erhalten. Ferner wurden beim Erhitzen gleicher Gewichte Borsäurehydrat und Natriumwolframat Krystalle der Verbindung $2Na^2O \cdot 10WO^3 \cdot B^2O^3 + 11Aq$ erhalten; sowie die Säure $9WO^3 \cdot B^2O^3 \cdot 4H^2O + 16Aq$. Aus der Mutterlauge des *Bikaliumborduodeciwolframats* schieden sich noch Krystalle aus von der Formel $4K^2O \cdot B^2O^3 \cdot 12WO^3 + 21Aq$, während aus jenem Salz durch Behandlung mit Quecksilberoxydulnitrat eine weisse Fällung und durch deren Zersetzung durch Salzsäure die freie Säure erhalten wurde, deren Lösung beim Abdampfen sich jedoch leicht zersetzte. Die gelben Krystalle besitzen die Zusammensetzung $10WO^3 \cdot B^2O^3$.

Nach Francesco Mauro [2]) löst sich *Wolframsäureanhydrid* in Boraxlösung ($Na^2B^4O^7 + 10H^2O$) und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt; nach fortgesetztem Eintragen von Wolframsäure kommt jedoch ein Punkt, wo durch Salzsäure keine Fällung mehr bewirkt wird und man beim Verdunsten Krystalle eines (nicht analysirten — Ref.) *Borwolframats* erhält. Molybdänsäure verhält sich ähnlich.

Reinit von Kimbosan in Kai (Japan) ist nach O. Lüdecke [3]) $FeWO^4$ und isomorph mit *Ferberit*.

---

1) Bull. soc. chim. **33**, 466; **34**, 23; Compt. rend. **91**, 415, 474, 495, 1070.
2) Bull. soc. chim. **33**, 564.
3) Groth. Z. **4**, 543.

ORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINES.

Zur *Bestimmung des Kohlenstoffs* und Wasserstoffs in der Steinkohle schlägt Tchirikoff[1]) ein neues Verfahren vor. Der Wassergehalt soll durch Trocknen der Kohle über Schwefelsäure bestimmt werden; weiteres ist am erst genannten Orte nicht angegeben.

Zur *Elementaranalyse* von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden empfehlen H. Schwarz und P. Pastrovich[2]) die Verwendung von Chromoxyd, erhalten durch Glühen des reinen Quecksilberchromats. Die Substanz wird im Schiffchen mit Chromoxyd gemischt und im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt. Da die Basen als neutrale Chromate im Schiffchen zurückbleiben, ist deren gleichzeitige Bestimmung ermöglicht.

Das Auftreten von Stickstoffoxyden bei der Elementaranalyse organischer, stickstoffhaltiger Substanzen beseitigt W. H. Perkin[3]) durch eine Schicht von Bimssteinstücken, die mit Kaliumchromat, dem etwas Bichromat beigemischt wurde, imprägnirt sind. Das Salz soll in gleicher Weise auch die schweflige Säure zurückhalten. mithin die Bleipräparate oder das metallische Kupfer ersetzen können. Bei der Verbrennung mit Bleichromat ist eine 6 Zoll lange Schicht eines Gemisches von 2 Theilen Kaliumchromat und 1 Theil gefällten Mangansuperoxyds vorzulegen. Dem Chromat werden 10 Procent Bichromat zugesetzt und hierauf ausgeglüht; während der Verbrennung wird die Mischung nur auf 200—250° erhitzt.

Die *Bestimmungen des Stickstoffs* in organischen Substanzen mittelst Natronkalk ergeben häufig schwankende Resultate. Als Grund dieser Unsicherheit haben Gassend und Quantin[4]) eine

---

1) Bull. soc. chim. 34, 339, 349 (aus Journ. soc. chim. russe 12).
2) Berl. Ber. 13, 1641.
3) Ch. Soc. J. 1880, 121, 457.
4) Monit. scient. [3] 10, 1259.

Reihe von Fehlerquellen nachgewiesen, als deren wichtigste der Zerfall des Ammoniaks bei längerer Berührung mit erhitztem Natronkalk zu nennen ist. G. und Q. empfehlen zur möglichsten Vermeidung von Fehlern die Länge des Verbrennungsrohrs nicht grösser als 40 cm zu nehmen und die Dauer der Verbrennung nicht über 30 Minuten auszudehnen; wenn die vorgelegte Säure durch das aufgefangene Ammoniak höchstens zur Hälfte neutralisirt wird, so ist selbst im Falle rapider Gasentwicklung ein Verlust an Ammoniak nicht zu befürchten, während ein Asbestpropf von 3—4 cm Länge das Mitreissen von Natronkalk genügend verhindert.

Zur Stickstoffbestimmung gibt Ch. E. Groves [1]) eine Modifikation des Zulkowsky'schen Apparates an, welche neben geringerm Kaliverbrauch auch das Arbeiten bei normalem oder selbst vermindertem Druck gestattet. Zugleich ist ein Verfahren angegeben, welches erlaubt, 6—12 Verbrennungen hintereinander in demselben Rohre auszuführen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in den explosibeln Aethern der Salpetersäure verfährt Tschelzoff [2]) nach der Methode von Champion und Pellet [3]), indem er dabei im Kohlensäurestrom operirt und das gebildete Eisenchlorid durch $SnCl^2$ und Jod bestimmt.

Ueber eine Methode zu *Siedepunktsbestimmungen* mit sehr kleinen Mengen Substanz von H. Chapman Jones [4]) wurde schon früher berichtet [5]).

Den *Schmelzpunkt organischer Substanzen* bestimmt G. Roster [6]) in der Weise, dass eine kleine Menge der Substanz auf das Quecksilbergefäss eines horizontal liegenden Thermometers gelegt wird. Das Thermometer wird durch zwei concentrische Messinghülsen von 3 und 8 cm Weite umschlossen. Ueber dem Quecksilbergefäss sind an den Cylindern kleine Fensterchen angebracht, durch welche das Schmelzen der Substanz beobachtet werden kann. Indem das äussere Rohr durch eine Gasflamme erhitzt wird, befinden sich das Thermometer und die Substanz im Luftbade. Zur Abhaltung von störenden Luftströmungen sind die Cylinder soweit geschlossen, dass eben noch das Entweichen der durch das Erwärmen ausgedehnten Luft Statt haben kann. Wesentlich ist eine möglichst dünnwandige Beschaffenheit der Thermometerkugel, da andernfalls die Substanz

1) Ch. Soc. J. 1880, 500; Berl. Ber. **13**, 1341.
2) Bull. soc. chim. **33**, 538.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 109.
4) Z. anal. Ch. **19**, 65.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 548.
6) Gazz. ch. it. **10**, 13; Berl. Ber. **13**, 580; Z. anal. Ch. **19**, 477.

erheblich höher erwärmt sein kann, als durch das Thermometer angezeigt wird.

Die *Bestimmung der specifischen Gewichte* zahlreicher organischer Verbindungen durch F. W. Clarke [1]) wurde schon früher [2]) angeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der starren Fette, Paraffine, Harze etc. gibt H. Hager [3]) ein auf der Schwimmprobe beruhendes Verfahren an. Die niedriger als 90° schmelzenden Körper werden durch Schmelzen unter 100° und Eintropfen in 60—90 procentigen kalten Weingeist granulirt; von den über dieser Temperatur schmelzenden spröden Harzen werden durch sanften Schlag kleine glatte Stücke losgetrennt. Diese Proben gibt man in die in einem 6—7 cm hohen und 4 cm weiten Glase befindliche Probeflüssigkeit, welche je nach Umständen aus Weingeist, Wasser oder Glycerin besteht. Durch allmähligen Zusatz des Verdünnungsmittels sucht man einen Punkt zu erreichen, bei dem die Proben in einer Ebene in der Flüssigkeit rotiren, worauf das specifische Gewicht der letzteren bestimmt wird.

Bei *Schmelzpunktsbestimmungen von Fettkörpern* ist in die Capillarröhre nicht die geschmolzene Substanz zu bringen, sondern die aus Weingeist krystallisirte oder scharfkantige Bruchstücke der in warmem Wasser geschmolzenen und langsam auf demselben erkalteten Substanz. E. Buri [4]).

Entgegen der Ansicht von Meymott [5]), dass das durch organische Zersetzungsprodukte *verunreinigte Flusswasser* sich durch Absetzen des Schlammes, durch die verzehrende Thätigkeit der Fische und namentlich durch die oxydirende Wirkung des aus der Luft absorbirten Sauerstoffs wieder zu reinigen vermöge, vertritt E. Frankland [6]) die Ansicht, dass Flusswasser, welches einmal durch Cloakenschlamm verdorben wurde, zum Gebrauch als Trinkwasser nicht mehr tauglich wird. Dies bestätigen Versuche, die er, in Gemeinschaft mit Miss Lucy Halcrow [7]), mit Wasser anstellte, das durch in Zersetzung befindliche Pflanzenreste (Torf, »Peaty Water«) verunreinigt war. Weder sehr langes Stehen an der Luft noch häufiges Schütteln mit derselben vermochte die Oxydation auch nur entfernt vollkommen zu machen.

---

1) Pogg. Beibl. **3**, 5.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 537.
3) Z. anal. Ch. **19**, 239 aus Pharm. Centralhalle **20**, 132.
4) Monit. scient. [3] **10**, 348; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 517.
5) Ch. Soc. J. 1880, 268.
6) Ch. Soc. J. 1880, 517.
7) Ch. Soc. J. 1880, 506.

Zur *Bestimmung der organischen Substanzen in natürlichen Wässern* ist die Ermittelung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs von grösstem Werthe. Während erstere nach der Methode von Frankland befriedigende Resultate gibt, unterliegt die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs in seinen verschiedenen Formen manchen Unsicherheiten. G. Lechartier [1]) hat nun zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen nachstehendes Verfahren ausgearbeitet. Ein Liter des Wassers wird in einer 200 cc fassenden Schale unter Zusatz von 0,2 gr. Magnesia zur Trockne verdampft. Hierdurch werden die Ammoniaksalze zerstört, ohne dass die stickstoffhaltigen organischen Substanzen einen Verlust an N erleiden. Der trockene Rückstand wird mit Kupferoxyd aus der Schale gespült und in ein Verbrennungsrohr von 0,40 M. Länge gebracht. Dasselbe wird mittelst einer Sprengel'schen Pumpe evacuirt und mit einem graduirten, mit Quecksilber gefüllten Rohre in Verbindung gesetzt, die Kohlensäure durch Kali absorbirt und der Stickstoff gemessen. Sollen die Resultate sehr genau ausfallen, so empfiehlt es sich zur völligen Austreibung der Luft Bleicarbonat in der Röhre zu erhitzen; bezüglich der etwas umständlichen Manipulationen sei auf die Abhandlung verwiesen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht in einer besonderen Probe nach dem Frankland'schen Verfahren, die des Ammoniaks und der Stickstoffoxyde in der bekannten Weise.

Das *Steinkohlengas* verbrennt nach Lewis T. Wright [2]) an der Luft in der Weise, dass sein Schwefel als Schwefligsäureanhydrid entweicht und als solches durch Jodlösung titrimetrisch bestimmt werden kann, während der Stickstoffgehalt des Gases oder der umgebenden Luft zur Bildung von Stickstoffoxyden Veranlassung gibt, die häufig unrichtigerweise für Ozon gehalten werden.

Eine Vergleichung der Eigenschaften des aus Naphtarückständen gewonnenen *Theerbenzins* und des *Petroleumbenzins* gibt J. Biel [3]). Abgesehen von dem höhern spec. Gew. des russischen Präparats (nicht unter 0,865 gegen 0,720 (im Maximum) des amer.) unterscheiden sich beide wie folgt: 1) Petroleumbenzin löst Jod mit bläulichrother (Fuchsin-) Farbe, Theerbenzin mit gelbrother (Rothwein-) Farbe. 2) Petroleumbenzin löst Asphalt und Styrax liquida gar nicht, Theerbenzin sehr leicht. 3) Petroleumbenzin wird von 82grädigem Alkohol gar nicht gelöst, Theerbenzin mit Leichtigkeit. 4) Petroleumbenzin wird von rauchender Salpetersäure nicht ver-

---

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 257.
2) Ch. Soc. J. 1880, 422.
3) Pharm. Z. Russl. **19**, 746.

ändert, Theerbenzin wird unter starker Erhitzung und höchst energischer Reaction in Nitrobenzol verwandelt. Nach dem Hinzufügen von Wasser schwimmt das unveränderte Petroleumbenzin oben auf, das Nitrobenzol dagegen sammelt sich unter dem Wasser an.

Die Untersuchungen von L. Prunier und R. David [1]) über *die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im amerikanischen Petroleum* und über einen neuen hierher gehörigen Kohlenwasserstoff haben wir bereits erwähnt [2]). Im Anschluss hieran theilen L. Prunier und E. Varenne [3]) mit, dass sie durch Destillation des in CS^2 löslichen Theils der Petroleumrückstände in einem besonderen Apparate [4]) bei 250—400° neben einer erheblichen Menge sauerstoffhaltiger Producte einen Rückstand erhielten, welcher in Chloroform und Schwefelkohlenstoff noch völlig löslich war. Derselbe enthielt im Mittel 97,9 % C und 2,1 % H, entspricht demnach der Formel $(C^{16}H^2)n$, welche 97,95 % C verlangt. Durch Behandeln der Petroleum-Cokes mit Schwefelkohlenstoff ohne vorhergegangene Destillation war ein Kohlenwasserstoff von 97,7 % C und 2,5 % H erhalten worden, für den die Formel $(C^{14}H^2)n$ angenommen wird.

Die bei der *Destillation der Schieferöle* bleibenden festen Rückstände enthalten nach Gaston Bong [5]) 4—5 % Kali und eine nicht unerhebliche Quantität Lithium. Die bei dieser Operation resultirenden Theere sollen Pyridinbasen und Phenole »eigenthümlicher Art« enthalten. Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Verarbeitung dieser bisher werthlosen Nebenprodukte lohnen könne; nähere Vorschläge sind nicht gemacht.

Ein Gehalt von *Paraffin in Mineralölen* ist durch Abkühlung leicht nachzuweisen. Umwickelt man das die Probe enthaltende Reagensgläschen mit Watte und kühlt durch verdunstenden Aether, CS^2 u. dgl. so tritt im bejahenden Falle Trübung ein [6]).

Ueber die *Kohlenwasserstoffe des kaukasischen und des amerikanischen Petroleums* siehe unter »Aromatische Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}«.

Ueber die *Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Bromverbindungen mit mehrfacher Bindung* hat E. Demole [7]) seine Untersuchungen fortgesetzt. Er macht zunächst darauf aufmerksam, dass die Substitution von Brom oder Chlor durch freien Sauerstoff bei

1) Monit. scient. [3] **10**, 690.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 111.
3) Monit. scient. [3] **10**, 693; Compt. rend. **90**, 1006; Bull. soc. chim. **33**, 567.
4) Bull. soc. chim. **33**, 570.
5) Bull. soc. chim. **34**, 147.
6) Pharm. Z. Russl. **19**, 501.
7) Arch. sc. ph. nat. [3] **4**, 214; Bull. soc. chim. **34**, 201.

den gesättigten Verbindungen schon beobachtet wurde, wie bei PCl^5, wo unter Entstehung von $POCl^3$ 2 At. Cl frei werden. Die zu erwartende Bildung von PCl^3O aus PCl^3 und O tritt aber nach D. zunächst nicht ein, sondern es bildet sich, wie er an PBr^3 nachwies, zunächst POBr unter Freiwerden von Br^2, welches sich mit dem Substitutionsprodukt POBr zu dem Additionsprodukt $POBr^3$ und mit PBr^3 zu PBr^5 vereinigt. Das von Lennox [1]) angeblich erhaltene Polymere des Tribromäthylens ist nichts anderes als ein Pentabromäthan, C^2HBr^5, dessen Bildung aus C^2HBr^3 sich nach Analogie der vorher genannten Reaction vollzieht. Als entscheidend betrachtet D. folgenden Versuch: bei mehrstündigem Durchleiten eines Luftstroms durch Bibromäthylen entstanden in dem Reactionsgefäss Polymere des $C^2Br^2H^2$, sowie Bromacetylbromid, Bromessigsäure und Bromwasserstoffsäure, während sich in dem vorgelegten Brom $C^2H^2Br^4$ gebildet hatte. Der Sauerstoff hat in diesem Falle die doppelte Bindung des Kohlenstoffs gelöst; der wohl sehr flüchtige Körper $\begin{matrix} CH^2- \\ | \\ CBr^2- \end{matrix}$ war theils in das Brom gelangt und hatte sich dort zu $C^2H^2Br^4$ gesättigt, theils hatte er sich zu $n(C^2H^2Br^2)$ polymerisirt. Ein anderer Theil hatte Sauerstoff aufgenommen unter Abscheidung von Br^2 und Bildung von $-CH^2-C{=}O$, welches unter Bromaufnahme Bromacetylbromid, $CH^2Br-C{=}OBr$ lieferte. Das Auftreten von Bromessigsäure und HBr ist für D. ein Hinweis darauf, dass auch eine Substitution von H^2 durch O stattgefunden hat, da nur so die Bildung des auf Bromacetylbromid einwirkenden Wassers erklärt werden kann. Die Bestätigung der genannten hypothetischen Annahmen wird D. durch weitere Versuche zu geben bemüht sein.

Aus einer Flechte, *Stereocaulum vesuvianum*, hat Michele Coppola [2]) durch Ausziehen mit Kalkmilch und Ausfällen mit Bleiessig neben einem harzigen Farbstoff eine Säure erhalten, die er für Bernsteinsäure hält. Emanuele Paternò [3]), der mit Untersuchung dieser Flechte schon früher sich beschäftigt hatte, nahm die Arbeit hierüber wieder von neuem auf. Er erhielt aus 950 gr der Flechte etwa 4 gr einer krystallinischen Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform sich als identisch mit der von P. und Oglialoro [4]) aus Lecanora atra erhaltenen *Atranorsäure* erwies. Für das von Coppola beobachtete Auftreten von

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 147.
2) Gazz. ch. it. **10**, 9; C.Bl. **11**, 362.
3) Gazz. ch. it. **10**, 157; C.Bl. **11**, 758.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 523.

Bernsteinsäure und das Nichtauffinden der Atranorsäure hat P. vorläufig keine Erklärung.

Bernardinit, ein Mineral pflanzlichen Ursprungs (J. M. Stillman[1]).

Die Reinigung des *Ozokerits* bewirkt H. Ujhely[2]) durch Auflösen desselben in einem leichtsiedenden Kohlenwasserstoff oder auch in Schwefelkohlenstoff und Entfärben der Lösung durch Thierkohle. Das so gereinigte Erdwachs wird durch Destillation oder starke Abkühlung abgeschieden.

Eine Untersuchung über die *Petroleumsorten des Handels* führte Ogloblìne[3]) zu dem Schluss, dass das spec. schwerere, eine erheblich grössere Menge der höher siedenden Kohlenwasserstoffe enthaltende kaukasische Petroleum zu Beleuchtungszwecken dem amerikanischen vorzuziehen ist.

Ueber »*Vaselin*«, welches als corpus für Salben eine ungemein rasche Verbreitung gefunden hat, und »*Cosmolin*«, eine im Wesentlichen damit identische Substanz haben John Moss und H. Naylor[4]) Untersuchungen veröffentlicht. Hiernach hat Vaselin ein spec. Gew. von 0,840 bei 55° und schmilzt bei 37°; Cosmolin schmilzt bei 40° und hat bei 45° das spec. Gew. 0,866. Sowohl die fractionirte Abscheidung aus ätherischer Lösung als die fractionirte Destillation ergab, als nähere Bestandtheile beider, Körper von gänzlich differirendem Schmelzpunkt, so dass beide Substanzen offenbar Gemische von Paraffinen sind, wenn auch der Erfinder in seinem Patente angibt, dass die »Gelée de pétrole« keine Paraffine enthalte.

Aus Anlass der Welt-Ausstellung zu Philadelphia hat Lawrence Smith[5]) einen sehr ausführlichen Bericht über das *Petroleum* ausgearbeitet, auf den hier verwiesen werden muss.

Zur Unterscheidung von *Benzol und Petroleumäther des Handels* gibt Alfred H. Allen[6]) eine Reihe von Reactionen an, über welche wir bereits berichtet haben[7]).

Zur Herstellung von *Leuchtgas* empfiehlt Th. Atkins[8]) ein Gemenge von zerquetschten Knochen, Schieferthon und Steinkohlen.

---

1) Sill. amer. J. **20**, 93; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 111; 566.
2) Monit. scient. [3] **10**, 795; Dingl. pol. J. **236**, 502.
3) Bull. soc. chim. **34**, 682.
4) Monit. scient. [3] **10**, 579 aus Pharmaceutical Journ. and Transactions.
5) Monit. scient. [3] **10**, 68—108.
6) Monit. scient. [3] **10**, **341**; Arch. Pharm. [3] **17**, 69.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 282.
8) Dingl. pol. J. **236**, 502.

Das so erhaltene Gas soll, mit gewöhnlichem Steinkohlengase gemischt, erhöhte Leuchtkraft haben. Zur Reinigung wird ein angeblich sehr wirksames Gemisch von Knochen, Schieferthon, Holzkohle und Cokes empfohlen.

Eine Reihe von Mittheilungen über Herstellung und Verwendung von Leuchtgas [1]) bietet nur in technischer Hinsicht Neues.

Durch Digestion eines Gemisches von *Titanchlorid mit Säurechloriden* erhielt Armand Bertrand [2]) wohlkrystallisirte Verbindungen dieser Körper, wie ihm auch Phosphorchlorür mit Titanchlorid einen krystallisirbaren Körper geliefert hat (s. anorg. Chem.). Durch Mischen von Acetylchlorid mit Titanchlorid wurden durchsichtige, gelbe octaëdrische Krystalle erhalten, welche bei 25—30° schmolzen und beim Erkalten krystallinisch erstarrten. In Wasser lösten sie sich unter Zersetzung und Bildung von Salzsäure, Essigsäure und Titansäurehydrat; trockener CS^2 löste ohne Veränderung. An der Luft, sowie bei öfterem Schmelzen oder dem Versuch der Destillation zersetzen sich die Krystalle in ihre Componenten, häufig auch schon freiwillig und selbst unter Explosion, wobei grosse Mengen von HCl auftreten. Die Zusammensetzung ergab sich als $TiCl^4 \cdot C^2H^3OCl$.

Die analog zu erhaltende Verbindung des Titanchlorids mit Benzoylchlorid, $TiCl^4 \cdot C^6H^5COCl$, bildet prächtige gelbe Krystalle, die bei 65° schmelzen. Die Eigenschaften entsprechen denen der Acetylverbindung.

Eine Verbindung von Titanchlorid mit Aethyloxyd wird durch Mischen der Dämpfe beider Stoffe in schönen grünlichen Krystallen erhalten, doch hat B. dieselbe noch nicht näher untersucht.

Durch *Destilliren von Hanfblättern* mit Wasserdämpfen erhielt L. Valente [3]) ein ätherisches Oel vom Sdp. 256—258° und dem spec. Gew. 0,9299 bei 0°; die Formel ist $C^{15}H^{24}$. Den von Personne gefundenen festen Kohlenwasserstoff vermochte V. nicht zu erhalten.

Durch Einwirkung des electrischen Stroms auf *Retortenkohle* bei Gegenwart von Natron oder Kali erhielt Millot [4]) schwarze Körper, welche den Stickstoff der Luft zu absorbiren vermochten. Näheres ist nicht angegeben.

Ueber die Einwirkung *organischer Säuren auf Mineralien* hat

1) Dingl. pol. J. **235**, 208; **236**, 42, 161, 237.

2) Monit. scient. [3] **10**, 1331; Bull. soc. chim. **33**, 403, 566.

3) Gaz. ch. it. **10**, 479.

4) Bull. soc. chim. **34**, 159.

H. Carrington Bolton [1]) eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei 200 Mineralien auf ihr Verhalten gegen organische Säuren allein oder in Mischung mit anorganischen Reagentien geprüft wurden. Untersucht wurden Carbonate, Sulfide, Arsenide, Oxyde, Silicate, Phosphate, Arseniate, Sulfate und gediegene Metalle. Ausser Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure wurden in einzelnen Fällen Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. a. angewendet. Sehr kräftig wirken Gemische von Citronensäure mit Jodkalium, Nitrate der Alkalien und Ammoniumfluorid. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Abhandlung verwiesen.

Aetherification einbasischer Säuren (Menschutkin [2])).

Aetherification der Schwefelsäure (Berthelot [3])).

Neutrale Aether der Schwefelsäure gegen Ammoniak und Aminbasen s. diese.

Reactionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei *Bromirung von Essigsäureanhydrid*, Acetylbromür, Essigsäureäthyl-, Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Ester und Bernsteinsäure F. Urech [4])). Da die Abhandlung sich zum Auszug nicht eignet, sei auf das Original verwiesen.

Ueber das Verhalten einiger *Harze bei der Destillation mit Zinkstaub* macht K. Bötsch [5]) Mittheilung. Drachenblut gibt unter diesen Bedingungen Styrol, Toluol, Aethylbenzol und mehrere ölartige Destillationsprodukte. Guajacharz lieferte Kreosol, Toluol, m- und p-Xylol, Pseudocumol und einen Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{12}$, der in bläulich fluorescirenden Blättchen sublimirt und sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst; er ist identisch mit Wiesner's Quajen (s. dies).

Die *Zersetzung organischer Verbindungen durch Zinkstaub* gedenkt Hans Jahn [6]) an einer Reihe einfacher Körper von bekannter Constitution zu studiren. Die Versuche wurden zunächst mit den Alkoholen angestellt, indem dieselben in entwässertem Zustande über erhitzten Zinkstaub destillirt und die flüssigen und gasförmigen Produkte aufgesammelt wurden. Methylalkohol zerfiel hierbei in Kohlenoxyd und Wasserstoff, wobei sich eine sehr geringe Menge von Grubengas bildete. Aethylalkohol lieferte dagegen je nach der bei dem Versuche eingehaltenen Temperatur verschiedene

1) Berl. Ber. 13, 726.
2) Bull. soc. chim. 34, 324.
3) Compt. rend. 91, 124.
4) Berl. Ber. 13, 1687.
5) Wien. Anz. 1880, 170; Wien. Monatsh. 1, 609.
6) Wien. Anz. 1880, 73, 160; Berl. Ber. 13, 983; Wien. Monatsh. 1, 378.

Zersetzungsproducte. Während bei einer Temperatur von 300—350° eine Spaltung in Aethylen und Wasser eintrat, zerlegte der rothglühende Zinkstaub in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Analog verhielten sich der normale und der Isopropylalkohol, sowie der Isobutylalkohol. Verf. fasst die Resultate dahin zusammen, dass die höheren Alkohole, vom Aethylalkohol aufwärts, zwischen 300 und 350° durch Zinkstaub in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff gespalten werden, während Methylalkohol bei dieser Temperatur schon in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt, welche Zersetzung beim Aethylalkohol erst in dunkler Rothgluth in analoger Weise auftritt.

In Fortsetzung dieser Arbeit hat Hans Jahn [1]) ferner die Einwirkung von Zinkstaub auf Fettsäuren studirt. Untersucht wurden Ameisensäure, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Aethylacetat und Buttersäure. Im Allgemeinen fasst J. die Resultate dahin zusammen, dass die Einwirkung des Zinkstaubs, wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren und ihre Derivate im Wesentlichen eine Contactwirkung ist, insofern Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, bezüglich eine vollständige Sprengung des Moleküles bewirkt wird. Dass die beobachtete Entstehung von Ketonen nicht lediglich in einer trocknen Destillation der entsprechenden Zinksalze, sondern auch in einer eigenthümlichen Einwirkung des Zinkstaubs auf die Säurereste ihren Grund hat, wurde durch die Acetonbildung aus Essigsäureanhydrid und Aethylacetat bewiesen. Es lässt sich das allgemeine Schema aufstellen: $2 \begin{array}{l} C^nH^{2n+1} \\ | \\ COOH \end{array} = C^nH^{2n+1}\text{-}CO\text{-}C^nH^{2n+1} + CO^2 + H^2O$. Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entstehen dann das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd und Wasserstoff. Aethyloxyd lieferte als Ergebniss zweier, neben einander verlaufender Processe Aethylen, Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff: 1) $(C^2H^5)^2O = 2C^2H^4 + H^2O$; $H^2O + Zn = ZnO + H^2$. 2) $(C^2H^5)^2O = C^2H^4 + C^2H^4O + H^2$; $C^2H^4O = CH^4 + CO$.

1) Wien. Monatsh. 1880, 675.

KOHLENWASSERSTOFFE UND ALKOHOLE DER FETTREIHE.

ALLGEMEINES.

F. Herrmann [1]) hat sich mit dem Problem, die Anzahl der möglichen isomeren *Paraffine* der Formel C^nH^{2n+2} zu bestimmen, beschäftigt und mittelst seiner Methode zwei Zahlenangaben von Cayley irrthümlich gefunden und berichtigt.

Die Substitution des Chlors in den *Chlorkohlenstoffen* durch Brom vollzieht sich nach G. Gustavson [2]) leicht schon nach kurzem Erwärmen derselben mit Aluminiumbromid. So wurden CCl^4, C^2Cl^4 und C^2Cl^6 in die entsprechenden Bromverbindungen übergeführt. Zur Herstellung von C^2Br^6 genügt es, eine Lösung von C^2Cl^4 oder C^2Cl^6 in Brom mit Aluminiumstücken zusammen zu bringen.

In einer vorläufigen Notiz behandelt G. Gustavson [3]) ferner die Einwirkung der Alkoholbromide und des Perbromäthans auf die niedriger siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffe des Petroleums bei Gegenwart von Aluminiumbromid. Bemerkenswerth ist namentlich, dass sämmtliches Brom des C^2Br^6 bei gewöhnlicher Temperatur in Form von HBr abgeschieden wird. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die *Perbromirung* auch der höhern Paraffine beabsichtigt Wahl [4]) auszuführen. Zunächst soll das aus dem Jodür des Methylbutylcarbinols durch Natrium zu erhaltende Dodekan (Sdp. 198°) in Angriff genommen werden.

Ueber die Einwirkung von Al und J auf Alkohole berichten J. H. Gladstone und A. Tribe [5]) und beschreiben mehrere *Aluminiumalkoholate*.

Die *Geschwindigkeit der Aetherbildung* aus Aethylalkohol und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure hat A. Villiers [6]) bestimmt. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur, bei 44° und bei 100° gearbeitet und auch der Einfluss von Wasser untersucht. Die ätherbildende Kraft der HJ erwies sich grösser als die der Bromwasserstoffsäure. Bezüglich der numerischen Daten, sowie der theoretischen Schlüsse sei auf die Abhandlung verwiesen.

Die *Alkohole* liefern nach A. Destrem [7]) beim Erhitzen mit Aetz-

1) Berl. Ber. **18**, 792.
2) Berl. Ber. **18**, 2382; Bull. soc. chim. **34**, 322.
3) Berl. Ber. **18**, 158; Bull. soc. chim. **34**, 325; C.Bl. **11**, 587.
4) Berl. Ber. **18**, 210.
5) R. Soc. Proc. **30**, 546.
6) Compt. rend. **90**, 1488, 1563; **91**, 62.
7) Compt. rend. **90**, 1213.

baryt oder Aetzkalk im Rohre leicht Verbindungen mit letzteren, die bei höherer Temperatur wieder zerfallen. Die Aethylalkoholbariumverbindung lieferte hierbei Aethylen und Wasserstoff, die des Amylalkohols analog Amylen und Wasserstoff. Die Kalkverbindung liefert dagegen Wasserstoff und aromatisch riechende Oele. Glycerin bildet mit BaO oder CaO schon bei 50° unter erheblicher Erwärmung eine feste Masse, die beim Erhitzen Wasser, Wasserstoff und eine Flüssigkeit gibt, die wohl ein Gemenge ungesättigter Alkohole darstellt.

Aethyläther geht mit *Phosphorsuperchlorid*, wie C. Liebermann und L. Landshoff[1]) fanden, eine Verbindung ein, indem sich schöne farblose Blättchen bilden, die schliesslich die ganze Flüssigkeit mit einem dicken Krystallbrei erfüllen. Dieselben sind gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich; bei der Umsetzung mit Wasser, die äusserst heftig verläuft, bildet sich neben Phosphorsäure Aethylphosphorsäure, ohne dass Aether frei wird. Bei der Destillation zerfällt die Verbindung unter reichlicher Salzsäureentwicklung und Bildung von Phosphorchlorür und einem phosphorfreien Oel. Die muthmassliche Zusammensetzung der Doppelverbindung ist $2C^4H^{10}O^2 + 3PCl^5$.

In einer Abhandlung über *Di- und Tricarbinole* gibt H. Kolbe[2]) eine Schreibweise der Formeln, die eine Unterscheidung der organischen Verbindungen in »fette« und »aromatische« umgehen lässt und dafür drei Classen, die durch das Vorkommen von Mono- Di- oder Tricarbinen charakterisirt werden, aufstellt. Es muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Die Frage, ob *Dämpfe zweier sich gegenseitig lösender Flüssigkeiten* dieses Lösungsvermögen auch im gasförmigen Zustande behalten, hat Raoul Pictet[3]) an Gemischen von Alkohol und Wasser einer Prüfung unterworfen. Mittelst eines geeigneten Apparates bewirkte er die Destillation im Vacuum und hielt die Condensationstemperatur sehr nahe unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit. Seine Versuche führten ihn zu folgenden Schlüssen: 1) Die Menge des Destillats in der Zeiteinheit ist proportional dem Temperaturunterschied zwischen der siedenden Flüssigkeit und dem condensirten Destillat. 2) Sie ist unabhängig vom inneren Druck oder der mittleren Temperatur während der Destillation. 3) Gase üben keine lösende Wirkung auf einander aus. P. beabsichtigt ein technisches Verfahren zur Reinigung des Alkohols auf dies Verhalten der Alkoholgemische im Vacuum auszuarbeiten.

1) Berl. Ber. 18, 690.
2) J. pr. Ch. [2] 22, 147.
3) Arch. sc. ph. nat. [3] 4, 376.

Die *Aetherification mehratomiger Alkohole* durch freie Säuren gibt nach N. Menschutkin [1]) keinen sichern Aufschluss über deren Atomigkeit.

Die Arbeit von P. Claësson [2]) über die Sulfate der ein- und mehrwerthigen Alkohole und der Kohlehydrate wurde bereits besprochen [3]).

Durch Einwirkung von *Chlorkohlensäureäthylester* auf Natriummethylat und von Chlorkohlensäuremethylester auf Natriumäthylat erhielt Ludwig Schreiner [4]) zwei verschiedene Ester. Während der Sdp. des Methylokohlensäureäthylesters ($CH^3O_CO_OC^2H^5$) bei 104° lag und das spec. Gew. = 1,0372 war, siedete der Aethylokohlensäuremethylester ($C^2H^5O_CO_OCH^3$) bei 115,5° (730,1 Mm) und hatte das spec. Gew. 1,0016. Auf ähnliche Weise wurde der Beweis für die verschiedene Beschaffenheit der den Amidgruppen im Harnstoff zukommenden Plätze geliefert. Durch Erhitzen von Aethylamidoameisensäureäthylester mit Methylamin wurde Aethylmethylharnstoff, (C^2H^5)HN_CO_NH(CH^3) in weissen, prächtig seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 105° erhalten, die bei 101° wieder erstarrten. Methylamidoameisensäureäthylester lieferte dagegen mit Aethylamin einen Methyläthylharnstoff (CH^3)HN_CO_NH(C^2H^5), der von denen des ersten wenig abweichende, aber schwieriger zu erhaltende Krystalle lieferte, die bei 75° schmolzen und bei 72° wieder erstarrten. Durch öfteres Schmelzen ändern sich die Schmelzpunkte sehr. Diese Beobachtungen müssen, wenn sie sich bestätigen, von der grössten Wichtigkeit sein, da sie die Gleichheit der Kohlenstoffvalenzen verneinen. Mit Recht betont daher G. Hüfner [5]) die Nothwendigkeit erneuter Untersuchung, da namentlich bei den Estern die Differenz der Sdp. (etwa 10°) doch eine relativ geringe ist. Schon kurze Zeit darauf erschien in der That eine umfangreiche Arbeit über denselben Gegenstand, die gerade das entgegengesetzte Resultat ergab.

Die Frage nach der Gleichheit oder Ungleichheit der Affinitäten des Kohlenstoffs hat nämlich auch A. Geuther der experimentellen Prüfung unterworfen. Indem Er [6]) Chlorkohlensäure in Ameisensäure überführte, konnte eine mit der gewöhnlichen identische oder auch eine damit nur isomere Säure erhalten werden. Der Versuch hat das erstere ergeben und somit die Identität der

1) Berl. Ber. **13**, 1816.
2) Pogg. Beibl. **8**, 507.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 151, 498.
4) J. pr. Ch. [2] **22**, 353.
5) J. pr. Ch. [2] **22**, 360.
6) Ann. Ch. **205**, 223.

Affinitäten bestätigt. Die Umwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure geht am leichtesten vor sich bei Anwendung von 10 gr Chlorkohlensäureäthylester, 10 gr Wasser und 150 gr 3 proc. Natriumamalgams. Die Destillation mit überschüssiger Weinsäure lieferte 51 Proc. der theoretischen Menge an Ameisensäure. Ferner hat Bruno Röse [1]) auf G.'s Veranlassung untersucht, ob die beiden im Phosgengas durch Chlor gesättigten Affinitäten des Kohlenstoffs völlig gleich sind, was durch die Bildung der Chlorkohlensäureäther, auch bei Ueberschuss von Alkohol, immerhin zweifelhaft erscheinen konnte. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Chlorkohlensäureäthern durch Einwirkung von Phosgengas auf die überschüssig anwesenden Alkohole und Entfernen des Ueberschusses der letztern durch Waschen mit Wasser dargestellt, nämlich Chlorkohlensäure-Methylester, Sdp. 71,4, spec. Gew. 1,236 bei 15°; -Aethylester, -Propylester, Sdp. 115,2°, spec. Gew. 1,094 bei 15°; -Isobutylester, Sdp. 128,8°, spec. Gew. 1,053 bei 15°; -Isoamylester, Sdp. 154,3°, spec. Gew. 1,032 bei 15°. Die Zersetzbarkeit dieser Ester mit Wasser und Alkohol nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalte ab. Zur Darstellung der gemischten Kohlensäureäther wurde als ausgiebigste Methode die Einwirkung der Alkohole auf die Chlorkohlensäureester während mehrerer Wochen bei 6—8° ausgefunden, da bei höherer Temperatur diejenigen Alkohole, welche mehr Kohlenstoff enthielten als das Radikal des Chlorkohlensäureesters, dieses austrieben und dadurch einfache Kohlensäureester bildeten. Dargestellt und untersucht wurden die in nachfolgender Tabelle ausgeführten Ester, wobei das vornstehende Alkyl für Cl des Chlorkohlensäureesters (Cl_CO_OR) eingetreten ist:

	Siedepunkt.	Spec. Gew. bei 27° C.	Brechungsexponent 22—23° C.
$C^2H^5O_CO_OCH^3$	109,2	1,002	1,3770
$CH^3O_CO_OC^2H^5$	109,2	1,002	1,3772
$C^3H^7O_CO_OCH^3$	130,8	0,978	1,3860
$CH^3O_CO_OC^3H^7$	130,8	0,978	1,3880
$C^4H^9O_CO_OCH^3$	143,6	0,951	1,3922
$CH^3O_CO_OC^4H^9$	143,6	0,951	1,3923
$C^4H^9O_CO_OC^2H^5$	160,1	0,931	1,3970
$C^2H^5O_CO_OC^4H^9$	160,1	0,931	1,3965
$C^5H^{11}O_CO_OC^2H^5$	182,3	0,924	1,4042
$C^2H^5O_CO_OC^5H^{11}$	182,3	0,924	1,4053

1) Ann. Ch. 205, 227.

Hieraus ergibt sich, im Widerspruche mit Schreiner's Versuchen die völlige Identität der gleich zusammengesetzten, gemischten Kohlensäureester und damit, dass die beiden Kohlenstoffaffinitäten, welche in ihnen die Alkyloxylgruppen binden (oder das Chlor im $COCl^2$ festhalten), gleich sind.

Somit ist das »Dogma« von der Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs doch noch nicht so endgültig beseitigt, als dies Kolbe[1]) auf Schreiner's Arbeit hin angenommen hatte. Im Anschluss an das eigentliche Thema seiner Arbeit hat Röse auch die Eigenschaften wenig oder nicht gekannter einfacher Kohlensäureester mitgetheilt [2]). Dieselben wurden durch Einwirkung der Alkohole oder Alkoholate auf die entspr. Chlorkohlensäureester erhalten. Kohlensäuremethylester, $CH^3O_CO_OCH^3$, siedet bei 90,6° (corr.); spec. Gew: bei 17° C = 1,065, Brech.-Exp. (22—23°) 1,3748. Der Ester erstarrt bei —0,5°. Kohlensäurepropylester, $C^3H^7O_CO_OC^3H^7$, Sdp. 168,2° (corr.), spec. Gew. bei 17° = 0,949, Brech.-Exp. = 1,3980. Kohlensäureisobutylester, $C^4H^9O_CO_OC^4H^9$, Sdp. 190,3° (corr.), spec. Gew. 0,919 bei 15°, Brech.-Exp. = 1,4048. Kohlensäureamylester, $C^5H^{11}O_CO_OC^5H^{11}$, Sdp. 228,7° (corr.), spec. Gew. 0,912 bei 15°, Brech.-Exp. 1,4153. Schreiner[3]) fand für den Kohlensäuremethylester den Sdp. 91° (732 Mm.) und das spec. Gew. 1,060. Von Aethern der vierbasischen Kohlensäure stellte Röse[4]) drei dar, indem er Chlorpikrin auf die betr. Natriumalkoholate einwirken liess. Der Orthokohlensäureäthylester, $C(OC^2H^5)^4$, siedete bei 158—159°, der Orthokohlensäurepropylester, $C(OC^3H^7)^4$, siedet bei 224,2° und hat ein spec. Gew. von 0,911 bei 8°. Der Orthokohlensäureisobutylester, $C(OC^4H^9)^4$, hat das spec. Gew. 0,900 bei 8° und den Sdp. 244,9° (corr.). Der Orthokohlensäuremethylester war trotz aller Bemühungen nicht zu erhalten; er scheint nicht existenzfähig zu sein.

KOHLENWASSERSTOFFE C^nH^{2n+2}

Chlormethyl eignet sich, nach Camille Vincent[5]), vorzüglich zur Extraction von Riechstoffen aus Pflanzentheilen, doch ist eine vorherige Reinigung des Chlorürs mittelst concentrirter Schwefelsäure behufs Entfernung übelriechender Beimengungen erforderlich. Die gewonnenen Parfums haben einen äusserst angenehmen Geruch,

1) J. pr. Ch. [2] **22**, 361.
2) Ann. Ch. **205**, 230.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 357.
4) Ann. Ch. **205**, 249.
5) Monit. scient. [3] **10**, 230.

auch ist die Methode anwendbar bei Stoffen, welche, wie Jasmin oder Veilchen, keine Destillation ertragen. Das Methylchlorid wird durch Auspumpen verdampft und wieder condensirt.

Zur Aufklärung des Vorgangs der *Chloroformbildung* aus Weingeist und Chlorkalk hat A. Béchamp [1]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Bei der Annahme der einen der seither angenommenen Umsetzungsgleichungen muss eine sehr erhebliche Sauerstoffentwicklung nachzuweisen sein, während eine zweite Formel den Process ohne Gasentwicklung verlaufen lässt. Eine Entwicklung von Sauerstoff tritt in der That auf, aber B. hat nunmehr nachgewiesen, dass dieselbe auch eintritt, wenn eine Mischung von Chlorkalk und Wasser ohne weitern Zusatz in der Blase erhitzt wird. Dieselbe ist wohl auf den Eisen- oder Mangangehalt des Kalkhydrats, bez. Chlorkalks zurückzuführen. Die Gasentwicklung tritt übrigens erst bei einer Temperatur ein, bei welcher das Chloroform schon überdestillirt ist; das bekannte Aufschäumen rührt von dem Entweichen der Chloroformdämpfe aus der dickflüssigen Masse her. Als Umsetzungsgleichung für die Bildung von Chloroform unter den genannten Bedingungen kann demnach die folgende dienen: $2C^2H^6O + 4Ca(OCl)^2 = CaCl^2 + 2H^2O + (HCOO)^2Ca + 2Ca(OH)^2 + 2CHCl^3$.

Bromoform aus Brom und Malonsäure (Bourgoin) s. diese.

Aehnlich wie dies Berthelot beim Schwefelkohlenstoff und Tanret und Decharme [2]) beim Aethyläther beobachteten, bildet auch *Jodmethyl* beim raschen Verdunsten an der Luft eine schneeähnliche krystallinische Masse. De Forcrand [3]) gibt an, dass diese Krystalle sich beim Einblasen feuchter Luft in ein, Jodmethyl enthaltendes Gefäss bilden, wobei die Temperatur auf — 9 bis 10° sinkt. Der gebildete Schnee schmilzt bei —4°, was nach de F. die Annahme, dass derselbe aus Eis bestehe, ausschliesst. Im Mittel von fünf Versuchen ergab sich, aus der Jodbestimmung berechnet, die Zusammensetzung zu 93,78 % CH^3J und 6,22 % H^2O; die Formel $CH^3J \cdot H^2O$ würde 94,04 %, bez. 5,96 % verlangen.

Die Wirkung des *Jodoforms* auf den Thierkörper ist, wie A. Högyes [4]) in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Binz fand, im Wesentlichen die des Jods. Es findet im Thierkörper Dissociation unter Freiwerden von Jod statt, wodurch die Bildung von Jodalbumin veranlasst wird. Letale Dosis für den Hund 1,5 gr auf 1 Kilo Körpergewicht.

1) Compt. rend. **91**, 771.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 135.
3) Compt. rend. **90**, 1491.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 71 aus Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. **10**, 228.

Bei der beim Erhitzen auf 130° eintretenden Detonation des *Chlorpikrins* zerfällt dasselbe, wie O. N. Witt [1]) fand, geradeauf in $COCl^2$ und NOCl. Die Dichte des im Anilindampf vergasten Chlorpikrins ist sehr nahe das Mittel von der Dampfdichte dieser beiden Zersetzungsprodukte.

Zur Darstellung von *Chloräthyl* leitet A. Villiers [2]) einen Strom von Salzsäuregas in siedenden absoluten Alkohol, der sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befindet. Das übergehende Produkt wird mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium und Potasche getrocknet. Die Ausbeute ist dreimal grösser als bei Destillation einer vorher mit Salzsäure gesättigten Lösung.

Nach einer kurzen Angabe Maumené's [3]) bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol neben Aethylchlorid auch das Chlorhydrat desselben.

Bei der Darstellung des *Bromäthyls* durch Einwirkung von Brom auf rothen Phosphor in Alkohol bilden sich, nach Armand Bertrand und Et. Finot [4]) bei zu raschem Bromzusatz Nebenprodukte, von denen die Verf. $C^2H^4Br^2$, $C^2H^3Br^3$ und $C^2H^2Br^4$ isoliren konnten. Namentlich das letztere, das Dibromäthylendibromid, wirkt bei der Verwendung des Bromäthyls als Anästheticum sehr störend, da seine Dämpfe Augen und Schleimhäute der Respirationsorgane stark reizen. Beim Zerreiben des käuflichen Bromäthyls auf der flachen Hand tritt event. der Geruch dieser Verunreinigung sehr deutlich hervor und kann diese hierdurch leicht erkannt werden.

Aethylbromür hat Terrilon [5]) in mehreren Fällen zur lokalen und allgemeinen Anästhesie bei Menschen benützt. Zur Darstellung desselben empfiehlt Greene [6]) folgende Methode, die auch zur Darstellung anderer Alkoholbromide anwendbar ist. 12 Theile grob gepulvertes Bromkalium und 11 Theile mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure werden in einer Retorte erhitzt. Sobald die Entwicklung von HBr beginnt, lässt man langsam 12 Theile Alkohol zufliessen, wie bei der Aetherdarstellung. Aethylbromid nebst wenig Wasser und Alkohol destillirt über. Nach dem Ausschütteln des Alkohols durch Wasser und Trocknen mittelst Potasche werden etwa 8 Theile Aethylbromid erhalten.

---

1) Monit. scient. [3] **10**, 1283.
2) Bull. soc. chim. **34**, 27.
3) Bull. soc. chim. **34**, 66.
4) Bull. soc. chim. **34**, 28.
5) Compt. rend. **90**, 1170.
6) Arch. Pharm. [3] **17**, 141.

Eine ausführliche Arbeit von Lawrence Wolff[1]) über Aethylbromid gibt ebenfalls zwei Darstellungsvorschriften für diesen Körper. Die eine derselben unterscheidet sich von der Greene'schen hauptsächlich nur dadurch, dass die ganze Menge des Alkohols der Bromkaliumsäuremischung auf einmal zugesetzt wird. Die Gewichtsverhältnisse sind: 701,56 Gr. grob gepulvertes Bromkalium, 187,084 Gr. H^2SO^4 mit 935,42 H^2O, 467,71 Gr. 95procentiger Alkohol, die Reactionstemperatur (Sandbad) ist 93°. Ausbeute 584,64 Gr. Als billige, namentlich für grössere Mengen anzuwendende Methode empfiehlt Wolff: In einen etwa 1 Gallone Wasser und 1¼ Kilo Eisenspäne enthaltenden Steinkrug werden allmälig 2½ Kilo Brom gebracht unter Kühlung des Gefässes mittelst Eiswasser. Die grüne Lösung des Eisenbromürs wird in einem Glasballon mit 7½ Kilo käuflicher Schwefelsäure versetzt, nach dem Erkalten 3 Liter 95proc. Alkohol zugegeben, gemischt und abdestillirt. Ausbeute 3½ Kilo Rohmaterial. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen und aus dem Wasserbade nochmals destillirt. Mit diesem Aethylbromür wurden von Wolff und Lee eine Reihe von Versuchen an Thieren und Menschen angestellt, die ergaben, dass die Wirkung desselben auf den Organismus diejenige des Alkohols und Aethers ist. Eine Vorschrift zur Darstellung desselben Körpers wird ferner noch von Remington[2]) gegeben. Derselbe verwendet: nicht gepulvertes Bromkalium 58 Theile, Schwefelsäure (spec. Gew. 1,838) 44 Theile, Alkohol von 95 % — 44 Theile, Wasser 28 Theile. Er lässt, wie Greene, den Alkohol in die auf 116° erhitzte Mischung tropfen, wächst mit 5 Thln. gelöster Soda und trocknet mit Chlorcalcium.

Salpetrigsäureäther als Desinficiens (Peyrusson[3])).

Ueber einige Reactionen des *tertiären Butyljodids* berichtet Leonard Dobbin[4]). Tertiäres Butyljodid, erhalten aus primärem Isobutyljodid und alkoholischem Kali und Einleiten des so erhaltenen Isobutylens in concentrirte Jodwasserstoffsäure, lieferte bei mehrtägiger Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Trimethylcarbinol. Trockenes Zinkoxyd führt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Isotributylen über. Metallisches Natrium liefert bei etwa 100° ein Gemisch von Isobutylen, Isotributylen und Wasserstoff.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf *Isobutylenbromür* erhielt D. Looff[5]) Bromamyl vom Sdp. 110—115° und hofft von diesem aus zu einem primären Amylalkohol $C(CH^3)^3CH^2OH$ zu gelangen.

1) Arch. Pharm. [3], 17, 383.
2) Arch. Pharm. [3], 17, 389.
3) Compt. rend. 91, 338.
4) Ch. Soc. J. 1880, 236.
5) C.Bl. 1880, 565 aus Z. rusk. chim. obsč 12, 261.

Aus dem von Thorpe[1]) näher untersuchten *Heptan von Pinus Sabiniana* hat F. P. Venable[2]) eine Reihe von Derivaten dargestellt. Durch Eintropfen von Brom in das siedende Heptan wurde das Bromid als farblose Flüssigkeit von etwa 1,422 spec. Gew. bei 17,5° erhalten, die unter geringer Zersetzung bei 165—167° siedet. Heptyljodid erleidet beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck weitgehende Zersetzung in Heptylen und Jodwasserstoff; bei 50 mm Druck siedet es bei 98°. Heptylacetessigäther, nach der Methode von Conrad und Limpach dargestellt, siedete bei 250—260°; zu seiner Darstellung wurde das Jodid verwendet, da das Bromid nur äusserst langsam reagirte. Die Verseifung dieses Aethers mittelst Barytwasser lieferte das bei 196—198° siedende Methyloctylketon, als farblose, angenehm ketonartig riechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser. Durch Kochen einer Mischung von Malonsäureäther, Alkohol, Heptylbromid und Natrium wurde Heptylmalonsäureäther als nahezu farblose, bei 263—265° siedende Flüssigkeit erhalten. Der Aether lieferte durch Verseifung mit alkoholischem Kali die *Heptylmalonsäure* als weisse, bei 97—98° schmelzende, krystallinische Masse. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ,Chloroform und Aether. Das Silber- und Bariumsalz sind weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge; das Silbersalz ist bei 100° noch beständig. Beim Erhitzen im Oelbade auf 160° verwandelt sich die Heptylmalonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Heptylessigsäure, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 232°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das Silbersalz ist krystallinisch und etwas löslich in Alkohol und Wasser. Das Bariumsalz war nicht krystallinisch zu erhalten.

Einen krystallinischen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich *Hexamethyläthan,* $C^2(CH^3)^6$, erhielt Chrapovicky[3]) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des tertiären Butyljodids. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 96—97° und siedet bei 105—106°.

Siliciumhexajodid, Si^2J^6, erhielten C. Friedel und A. Ladenburg[4]) durch Erhitzen von Siliciumjodid mit molecularem Silber im Rohre auf 290—300°. Nachdem durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte das unverändert gebliebene Tetrajodid entfernt ist, zieht man durch Kochen mit diesem Lösungsmittel

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 125.
2) Berl. Ber. **13**, 1649.
3) C. Bl. 1880, 565 aus Z. rusk. chim. obsč. **12**, 260.
4) Ann. chim. phys. [5] **19**, 392; Ann. Chem. **203**, 241; vgl. auch frühere Public. der Verf.

aus und erhält nach dessen Verjagung hübsche, farblose, hexagonale Krystalle, die an der Luft rauchen und sich unter Bildung eines weissen Körpers zersetzen. Kaliumhydroxyd zersetzt unter Wasserstoffentwicklung: $Si^2J^6 + 4HOH = 2SiO^2 + 6HJ + 2H$. Es schmilzt im Vacuum bei 250° nicht ohne Zersetzung; bei sehr vorsichtigem Arbeiten gelingt es, dasselbe in geringer Menge zu sublimiren. Das Hexajodid ist viel schwerer in CS^2 löslich, als das Tetrajodid, so dass eine Trennung mittelst dieses Lösungsmittels möglich ist: bei 19° lösen 10 Thle. CS^2 22 Thle. SiJ^4 und 2,6 Thle. Si^2J^6, bei 19° nur 1,9 Thle. des letztern. Bei der Destillation des Hexajodids bleibt im Rückstande ein Bijodür des Siliciums, SiJ^2, unlöslich in den Lösungsmitteln der andern Jodstufen. Wasser scheidet unter Wasserstoffentwicklung eine graue Masse, vielleicht ein Hydroxyd, ab.

Trägt man Krystalle des Hexajodids in Eiswasser ein, so erhält man eine weisse Masse von der Zusammensetzung $Si^2O^4H^2$. Dieselbe entsteht auch, wenn statt des Wassers absoluter Alkohol angewendet wird, wobei Jodäthyl übergeht. Da die Zusammensetzung dieser Verbindung der Oxalsäure entspricht, nennen die Vff. dieselbe *Silicioxalsäurehydrat*; sie geradezu Silicioxalsäure zu nennen, tragen sie Bedenken, da noch kein Salz hergestellt werden konnte. Bringt man das Hexajodid des Siliciums mit Zinkäthyl im Verhältniss von Si^2J^6 auf $3Zn(C^2H^5)^2$ zusammen, destillirt und behandelt mit Wasser, so erhält man neben $Si(C^2H^5)^4$ eine bei 250—253° siedende Flüssigkeit, das Siliciumhexäthyl, $Si^2(C^2H^5)^6$ als klare, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, die mit leuchtender Flamme unter Ausstossung eines weisen Rauches brennt. Die Verbindung kann, um die der Aethylreihe des Kohlenstoffs analoge Bindungsweise hervorzuheben, *Hexäthylsiliciäthan* genannt werden.

Die Behandlung des Hexajodids mit der berechneten Menge Brom in der Lösung in CS^2 liefert das bei 240° destillirbare Siliciumhexabromid, Si^2Br^6 in weissen blätterigen Krystallen. Das Hexachlorid, Si^2Cl^6, wird durch Erwärmen des Hexajodids mit trockenem Quecksilberchlorid erhalten. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 144—148° dar, die bei —1° krystallinisch erstarrt. Sie ist identisch mit dem von Troost und Hautefeuille [1]) auf anderem Wege erhaltenen Hexachlorid. (Letztere geben den Erstarrungspunkt zu —14° an.)

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 38.

EINSÄURIGE ALKOHOLE.

Als Reagens auf *Methylalkohol* verwendet Guyard [1]) eine Lösung von Jod in Jodkalium, die nach ihm eine chemische Verbindung KJ^2 darstellt. Schwach alkalisch gemachter Methylalkohol wird angeblich unter Jodoformbildung reichlich gefällt, Aethylalkohol nicht. Hierzu bemerkt E. Biltz [2]) sehr richtig, dass nach Lieben's Untersuchungen gerade das Entgegengesetzte der Fall ist, dass in obiger Notiz also beide Namen zu vertauschen sind. In der so corrigirten Form enthält die Mittheilung nichts Neues.

Ueber die Darstellung der in der Farbentechnik verwendeten Methylderivate sowie über Reindarstellung und Bestimmung von Methylalkohol macht Bardy [3]) Mittheilung; vorausgeschickt ist eine Uebersicht der früher zur Herstellung der Methylderivate benützten Verfahren. Ueber die von Bardy theilweise in Gemeinschaft mit Bordet ausgeführten Versuche wurde schon berichtet [4]).

Um den Einfluss der in dem Holzgeiste enthaltenen Nebenbestandtheile auf die Methylirung des Anilins festzustellen, unternahmen G. Krämer und M. Grodzky [5]) eine Reihe von Versuchen. Die Methylirung geschah in zugeschmolzenen Röhren durch Erhitzen auf 180°. Die entstandenen Mengen der Basen wurden bestimmt und hierbei gefunden, dass Aceton als die schädlichste Beimengung des zu Farbzwecken dienenden Holzgeistes zu betrachten ist, indem nicht allein die Ausbeute an Dimethylanilin verringert wird, sondern auch die resultirende Base zur weiteren Verarbeitung auf Violett unbrauchbar ist. Es ist darum mit Recht auf die genaue Ermittelung des Acetongehalts im Holzgeist grosses Gewicht zu legen. Die vor Kurzem von Bardy und Bordet [6]) wieder empfohlene Jodmethylprobe ist einerseits umständlich, sodann aber gibt sie über den Acetongehalt keinen directen Aufschluss. G. Krämer [7]) hat nunmehr eine Methode ermittelt, welche den Ansprüchen der Technik vollkommen genügt. Dieselbe basirt auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform und Wägen desselben, während der Methylalkohol, wie Lieben gezeigt hat, diese Umsetzung nicht erleidet. In einem 50 cc fassenden Mischcylinder werden 10 cc Doppelnormalnatron-

1) Arch. Pharm. [3] **16**, 232.
2) Arch. Pharm. [3] **16**, 459.
3) Monit. scient. [3] **10**, 213.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 128.
5) Berl. Ber. **13**, 1005; Dingl. pol. J. **237**, 317.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 129.
7) Berl. Ber. **13**, 1000; Dingl. pol. J. **237**, 316; Z. anal. Ch. **19**, 498.

lösung mit 1 cc des zu untersuchenden Alkohols tüchtig geschüttelt, hierauf 5 cc Doppelnormaljodlösung zugegeben und wieder umgeschüttelt. Das sich abscheidende Jodoform wird durch 10 cc Aether aufgenommen, ein bestimmtes Volum (5 cc) der Aetherschicht abgehoben und auf einem tarirten Uhrglase verdunstet. Das Jodoform wird direkt gewogen und, unter der Annahme, dass 1 Mol. Aceton (58) 1 Mol. Jodoform (394) liefert, auf Aceton umgerechnet. Die nöthig werdenden Umrechnungen auf das ganze Volum und auf das Gewicht sind sehr einfache. In ähnlicher Weise wie Aceton verhielten sich mehrere andere eine Methylgruppe enthaltenden Ketone, so namentlich Methyläthylketon. Ob sich dabei, wie vorauszusehen, Propionsäure bildet, hat K. noch nicht experimentell festgestellt.

Kohlensaures Methyl, $(CH^3)^2CO^3$, erhielt C. Councler [1]) durch Erhitzen des rohen, wasserhaltigen, chlorkohlensauren Methyls mit Bleioxyd am aufsteigenden Kühler, ein Verfahren, welches Medlock [2]) vor längerer Zeit das kohlensaure Amyl geliefert hatte. Durch wiederholte Destillation des mittelst Chlorcalcium entwässerten Aethers über Bleioxyd befreit man denselben möglichst von den letzten Mengen des chlorkohlensauren Aethers. Er siedet bei 92 bis 97°, ist brennbar und mischbar mit Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether, nicht aber mit Wasser; sein spec. Gew. bei 22° ist 1,069. Beim Durchleiten von trocknem Chlor durch Kohlensaures Methyl im directen Sonnenlichte entstehen nach mehrtägiger Einwirkung farblose Krystalle von kohlensaurem Perchlormethyl, $(CCl^3)^2CO^3$. Dieselben schmelzen bei 78—79° und haben einen unangenehmen, erstickenden Geruch; aus der Lösung in absolutem Aether krystallisiren sie unverändert wieder aus. Analog der von Malaguti [3]) beobachteten Zersetzung des kohlens. Perchloräthyls beim Erhitzen hoffte C. die Zersetzung bei der Methylverbindung verlaufen zu sehen: $(CCl^3)^2CO^3 = CCl^4 + CO^2 + ClCOCl$. Letzteres würde nach C.'s Erwartung mit Chlorkohlenoxyd isomer sein. Das kohlens. Perchlormethyl ist aber unzersetzt flüchtig; mit der Untersuchung der beim Erhitzen im Rohre über 200° entstehenden Produkte ist C. beschäftigt.

Kohlensäuremethylester, Chlorkohlensäuremethylester, Methylkohlensäureäthylester, Methylkohlensäurepropylester, Methylkohlensäureisobutylester (G. Röse) s. pag. 128.

---

1) Berl. Ber. **13**, 1697.
2) Ann. Ch. **69**, 217.
3) Ann. chim. phys. **16**, 30; Ann. Ch. **56**, 279.

Zur Ermittlung des Alkoholgehaltes einer Mischung von *Alkohol* und Wasser bei 15,5° C. hat Otto Hehner [1]) Tafeln berechnet. Dieselben geben den Gehalt an Gewichts- und Volumprocenten an; im englischen Original sind noch die Procentgehalte an »proof spirit« angegeben. Die Berechnung basirt auf den allgemein als genau anerkannten Fownes'schen Angaben, welche jedoch nur auf ganze Procente ausgerechnet waren.

Eine Tabelle von Wenzell [2]) soll die Herstellung des *Spir. vini diluti* vom spec. Gew. 0,941 aus stärkerem Alkohol erleichtern.

Ueber den *Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten* und namentlich von wasserhaltigem Alkohol theilt Raoult [3]) eine Tabelle mit. Nach derselben kann der Alkoholgehalt einer Mischung von C^2H^5OH und H^2O aus dem Erstarrungspunkte beurtheilt werden (wovon in der Praxis wohl kaum Gebrauch gemacht werden dürfte. Ref.).

Zum *Nachweis von Wasser in Alkohol* und Aether benützt Carl Mann [4]) Streifen von Filtrirpapier, welche mit einer Citronensäure-Molybdänlösung getränkt sind. Zu diesem Zwecke mischt man eine wässerige Lösung von 2 Theilen krystallisirter Citronensäure mit 1 Theil Molybdänsäure und verdampft in einer Porzellanschale bis zum beginnenden Schmelzen. Die gebildete dunkelblaue Masse gibt mit 30—40 Thln. Wasser erwärmt eine wenig gefärbte Lösung, mit welcher nach entsprechender Verdünnung Papierstreifen getränkt werden. Dieselben werden nach dem Trocknen bei 100° intensiv blau und behalten diese Farbe bei sorgfältiger Aufbewahrung längere Zeit. Dieses blaue Reagenspapier wird beim Eintauchen in wasserhaltigen Alkohol oder Aether mehr oder minder rasch (am besten erwärmt) farblos, indem die blaue wasserfreie Verbindung durch Wasseraufnahme wieder in die kaum gefärbte, wasserhaltige übergeht. Absoluter Alkohol und absol. Aether verändern die blaue Farbe des Papiers selbst beim Kochen nicht.

Kleine Mengen von Wasser im Weingeist erkennt man nach Debruner [5]) durch Zusatz von etwas trockenem übermangansaurem Kalium. Noch bei einem Wassergehalt von 0,05 Proc. tritt Rothfärbung ein.

Durch Zusatz von 20—50 Gr. salpetersaurem Silber auf 10000

---

1) Z. anal. Ch. **19**, 485; aus »The Analyst« 1880; auch im Buchhandel erschienen.

2) Arch Pharm. [3] **16**, 154.

3) Arch. Pharm. [3] **17**, 314 aus Rép. de Pharm. 1880, 257.

4) Ch. Z. 1880, 307; Dingl. pol. J. **236**, 430; Arch. Pharm. [3] **17**, 122.

5) Pharm. Z. Russl. **19**, 53.

Liter Rohspiritus soll der daraus gewonnene Feinsprit einen hohen Grad von Reinheit des Geruches erlangen [1]).

Aus Anlass einer heftigen Explosion, welche beim Pasteurisiren von Wein, offenbar durch Entzündung der mit Luft gemengten Alkoholdämpfe eingetreten war, versuchte V. Wartha [2]), die niedrigste Temperatur zu bestimmen, bei welcher aus *Flüssigkeiten von bestimmtem Alkoholgehalt entzündliche Dämpfe* gebildet werden. Es wurde dieses Temperaturminimum gefunden für eine Flüssigkeit von

8	Proc.	Alkoholgehalt	bei 55°
9	»	»	» 53°
10	»	»	» 51°
11	»	»	» 50°
12	»	»	» 48°
15	»	»	» 43°.

W. wird versuchen, auf dieses Verhalten eine neue Methode zur Bestimmung von Alkohol zu gründen.

Bei der Fäulniss der thierischen Gewebe, einer ächten Gährung unter Einwirkung organisirter Fermente, beobachte J. Béchamp [3]) constant das *Auftreten von Alkohol und Essigsäure.* Auch die frischen Gewebe enthalten Alkohol, wenn auch in viel geringerer Menge. Der Nachweis von Alkohol in forensischen Fällen kann somit nach B. nur dann beweisend sein, wenn seine Menge eine sehr beträchtliche ist, so z. B. für das Gehirn eines Erwachsenen 3,25 gr überschreitet.

Bei der *Mischung von Alkohol und Aether* zu gleichen Molekülen tritt nach Greene [4]) Temperaturerhöhung unter geringer Volumverminderung ein. Der Sdp. ist 50—51°, beim freiwilligen Verdunsten ändert sich die Zusammensetzung der Mischung nicht. Gr. nimmt für diese als Anästheticum gebrauchte Mischung an, dass sie eine labile Molekularverbindung darstelle.

Beim Mischen von *Dämpfen des Aethyläthers* mit denen von Titanchlorid bilden sich schöne Krystalle von gelbgrünlicher Farbe. Armand Bertrand [5]) macht darauf aufmerksam, dass Kuhlmann und Nickles Aehnliches schon vor langer Zeit bei Chloriden und Bromiden des Sn, Sb und Bi beobachtet haben.

Zur Berichtigung einer Angabe in V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen (2. Aufl. S. 129), wonach Quecksilber-

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 151.
2) Compt. rend. **90**, 1008.
3) Ann. chim. phys. [5] **19**, 406; Arch. Pharm. [3] **16**, 373; Pharm. Z. Russl. **19**, 148.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 78.
5) Bull. soc. chim. **33**, 566.

äthylmercaptid beim Erhitzen in Aethylsulfid und Schwefelquecksilber zerfällt, theilt Robert Otto [1]) eine ältere, dem widersprechende Beobachtung von R. Schiller mit. Letzterer erhielt sowohl durch Erhitzen von *Quecksilberäthylmercaptid* mit Weingeist im geschlossenen Rohre auf 180—190°, als auch durch Erhitzen der trockenen Substanz auf dieselbe Temperatur stets Aethyldisulfid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Die Umsetzung verläuft demnach nach der Gleichung $(C^2H^5S)^2Hg = (C^2H^5)^2S^2 + Hg$, analog jener der entsprechenden Phenylverbindung. Die Zersetzung beginnt schon bei der Temperatur des Schmelzpunkts dieser Verbindung, der bei 76°, nicht wie überall irrthümlich angegeben, bei 86° liegt. Das bei 150° schmelzende Bleiäthylmercaptid wurde beim Erhitzen mit Alkohol im Rohre auf 180—190° in Aethylsulfid und Schwefelblei zerlegt, verhielt sich also wie die Bleimercaptide überhaupt.

Zur Darstellung der *Salpetrigsäureester* empfiehlt Armand Bertrand [2]) folgendes Verfahren als sehr sicher und ausgiebig. In einem mit Kühler in Verbindung stehenden Ballon wird ein Gemisch des betr. Alkohols mit salpetrigsaurem Natrium und roher Salzsäure, wenn nöthig unter gelindem Erwärmen, digerirt. Sobald die Reaction im Gange ist, erwärmt sich die Masse stark und der gebildete Aether destillirt über. Das Verfahren wird namentlich zur Darstellung des Salpetrigsäureamylesters empfohlen; die Reaction tritt hierbei ohne künstliches Erwärmen nach 20—30 Minuten ein.

Bei dem Versuche, durch Einwirkung von Silbernitrat auf Jod- oder Bromäthyl in alkoholischer Lösung *Aethylnitrat* darzustellen, beobachtete Armand Bertrand [3]), dass unter Bildung von Aethylnitrit und Aldehyd eine Reduction eingetreten war, wohl nach der Gleichung $C^2H^5NO^3 + C^2H^5OH = C^2H^5NO^2 + C^2H^4O + H^2O$. Anscheinend hatte sich auch eine kleine Quantität Aethylacetat gebildet.

Eine neue Methode der Darstellung von *Dinitroäthylsäure*, $C^2H^5 \cdot N^2O^2H$ geben E. Frankland und C. Graham [4]). 100 Gr. reines Zinkäthyl werden in einem tubulirten Gefässe, wenn nöthig unter Kühlung, mit soviel Natrium versetzt, als zur Ueberführung des gesammten Zinkäthyls in $ZnNa(C^2H^5)^3$ erforderlich ist. Dann wird in 100 Ccm. Benzol gelöst und Stickoxyd bis zur völligen Lösung eingeleitet. Hierauf wird mit gewöhnlichem Aether versetzt, dessen geringer Wasser- und Alkoholgehalt hinreicht, um

1) Berl. Ber. 18, 1289.
2) Monit. scient. [3] 10, 342.
3) Bull. soc. chim. 33, 566.
4) Ch. Soc. J. 1880, 570.

den Ueberschuss von Zinkäthyl in der Mischung zu zerstören, nöthigenfalls wird noch etwas Wasser und Alkohol zugegeben und endlich durch einen Kohlensäurestrom die kaustische Soda und das Zinkhydrat in Carbonate übergeführt, abfiltrirt und eingedampft. Durch Ausziehen des Trockenrückstandes mit Alkohol wird das Natriumsalz der Säure und aus diesem mittelst Kupfersulfat das in dunkelblauen, platten Nadeln krystallisirende Kupfersalz erhalten, dessen Ausbeute in günstigen Fällen 50 % der theoretischen beträgt.

Chlorkohlensäureäthylester, Aethylkohlensäuremethylester, Aethylkohlensäureisobutylester, Aethylkohlensäureisoamylester s. pag. 127.

Zur Darstellung des *Aethylsulfats*, $(C^2H^5)^2SO^4$, schlägt A. Villiers [1]) nachstehendes Verfahren vor. 200 gr Alkohol werden mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure in einer mit Kühler verbundenen Retorte unter vermindertem Druck einer möglichst verlangsamten Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt 25—30 gr; die Beendigung der Operation zeigt sich durch starken Schaum und Erhöhung des Drucks an. Die übergehende Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, deren untere durch Destilliren im Vacuum rectificirt den Schwefelsäureäther darstellt. Er siedet unter 45 mm Druck bei 120,5°; 40 mm = 118,0°; 35mm = 115,5°; 31 mm = 113,5°, für je 5 mm Druckverminderung mithin eine Siedepunktserniedrigung von 2,5°. Bei — 24,5° krystallisirt und schmilzt das Aethylsulfat.

Zur Reduction der *Sulfonsäurechloride* mit Na-amalgam oder Zinkstaub in ätherischer Lösung ist die Gegenwart einer Spur Wasser oder HCl erforderlich. R. Otto [2]); Gabriel und Deutsch [3]).

Aethylsulfochlorid stellt R. Otto [4]) *direct* aus dem rohen, aus $(C^2H^5)S^2$ und NO^3H resultirenden, durch Erhitzen auf 110° gereinigten rohen Product durch PCl^5 dar. Gute Ausbeute.

Diäthylsulfon $(C^2H^5)^2SO^2$ wird nach R. Otto [5]) glatt durch Erwärmen des äthylsulfinsauren Natrons oder Zinks mit Bromäthyl in alkohol. Lösung erhalten. Es gleicht durchaus dem aus Diäthylsulfid mit NO^3H oder $KMnO^4$ dargestellten Präparat (vgl. »aromatische Sulfone«). Gegen *Reductionsmittel* ist es, entgegen den Angaben mancher Lehrbücher, wie *alle bekannten Sulfone* (mit einwerthigen Alkylen) *beständig.*

---

1) Compt. rend. **90**, 1291; Bull. soc. chim. **34**, 25.
2) Berl. Ber. **18**, 1278.
3) Berl. Ber. **18**, 388.
4) Berl. Ber. **18**, 1279.
5) Berl. Ber. **18**, 1278.

P. Behrend [1]) hatte auf einige Bemerkungen P. Claesson's [1]) bezüglich seiner Arbeit über *Chlorsulfonsäureäther* erwidert. P. Claesson [2]) antwortet nun hierauf.

Zur Darstellung der *Aethylsulfinsäure* bemerkt R. Otto [3]), dass man mit dem Eintragen des $C^2H^5SO^2Cl$ in den Brei von Zinkstaub und Wasser langsam vorgehen und die Reaction bei möglichst niederer Temperatur verlaufen lassen muss.

Orthokohlensäureäthylester, Orthokohlensäurepropylester, Orthokohlensäureisobutylester s. pag. 128.

Trisulfocarbonsaure Alkalien werden durch Kohlensäure in kohlensaure Alkalien, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gespalten. L. Lewin [4]) fand, dass diese Zersetzung auch bei der Einführung in den Blutkreislauf der Warmblüter vor sich geht; Kaninchen, denen Lösungen der Salze in die Jugularvene injicirt wurden, starben nach kurzer Zeit an Schwefelwasserstoffvergiftung.

L. Lewin [5]) hat auch das Verhalten der *Xanthogensäure* und der xanthogensauren Alkalien im thierischen Organismus untersucht. Die Säure spaltet sich in demselben in C^2H^5OH und Schwefelkohlenstoff, welcher durch Lähmung des Athmungscentrums den Tod herbeiführt. Die xanthogensauren Alkalien erregen Erbrechen oder Diarrhoe, im Magen zersetzen sie sich nach längerer Zeit in Chloralkalien und die freie Säure, welche ihrerseits zerfällt. Die Alkalisalze der Xanthogensäure sind vorzügliche Conservirungs- und Desinfectionsmittel und können als solche den lästig zu handhabenden Schwefelkohlenstoff ersetzen.

Als *Gährungsprodukt aus Glycerin* erhielt Alb. Fitz [6]) jetzt ausser dem schon früher beobachteten Aethylalkohol und norm. Butylalkohol nun auch *normalen Propylalkohol*. Nähere Mittheilung soll folgen.

Einen *Dijodpropylalkohol*, $C^3H^5J^2OH$, erhielten H. Hübner und E. Lellmann [7]) in langen, farblosen, sehr unbeständigen Nadeln durch Eintragen einer Lösung von Jod in Chloroform in käuflichen Allylalkohol, der mit seinem drei- bis vierfachen Volum an Chloroform verdünnt war. Durch Behandeln einer Lösung des Dijod-Alkohols in Chloroform mit einer Lösung von Dinatrium-

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 134.
2) J. pr. Ch. [2] **21**, 375.
3) Berl. Ber. **13**, 1278.
4) C.Bl. **11**, 38 aus Med. C.Bl. **17**, 857; Virch. Arch. **76**, 452.
5) C.Bl. **11**, 151 aus Med. C.Bl. **18**, 92; Virch. Arch. **78**, 113.
6) Berl. Ber. **13**, 36.
7) Berl. Ber. **13**, 460.

carbonat erhielten sie einen in sehr zarten Nadeln krystallisirenden, bei 160° schmelzenden Monojodallylalkohol, C^3H^4JOH. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kohlensäurepropylester, Chlorkohlensäurepropylester, Propylkohlensäuremethylester s. pag. 127.

J. A. Le Bel [1]) hat auf's Neue durch Aussaat von Penicillium glaucum in *Methylpropylcarbinol* einen linksdrehenden Alkohol erhalten. Es folgen einige Beobachtungen über die Zucht anderer Spaltpilze in verschiedenen Nährflüssigkeiten.

Trimethylcarbinol aus tert. Butyljodid s. pag. 131.

Kohlensäureisobutylester, Chlorkohlensäureisobutylester, Isobutylkohlensäuremethylester, Isobutylkohlensäureäthylester s. pag. 127.

Zum *Nachweis kleiner Mengen Fuselöl im Weingeist* verfährt A. Jorissen [2]) folgendermassen: 10 Cub.Cent. des zu prüfenden Alkohols werden in einem Reagircylinder mit 10 Tropfen Anilin und 4—5 Tropfen Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, geschüttelt: eine schöne rothe Färbung zeigt den Fuselgehalt an. Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Probe mittelst Chloroform und Prüfung des Rückstandes nach Verdunstung des Lösungsmittels gestattet die Empfindlichkeit der Probe zu erhöhen.

Zum Nachweis von *Amylalkohol in geistigen Getränken* empfiehlt A. H. Allen [3]) 5cc des zu untersuchenden Sprits mit 6 bis 7 Vol. Wasser und 15—20 Tropfen Chloroform zu schütteln. Nach Trennung der Chloroformschicht und Verdunstung des letztern kann das Fuselöl leicht am Geruche erkannt werden.

Amylnitrit eignet sich nach Weiser [4]) vorzüglich zur Haltbarmachung des Harns, ohne die Prüfung auf Eiweis zu beeinträchtigen. In starker Verdünnung in die Blase gebracht, soll es bei chronischem Blasenkatarrh gute Dienste leisten.

Kohlensäureamylester, Chlorkohlensäureisoamylester, Isoamylkohlensäureäthylester s. pag. 127.

Durch Einwirkung von normalem *Zinkpropyl auf normales Chlorbutyryl* hat A. Tscherbakoff [5]) nach dem Behandeln des Reactionsprodukts mit Wasser das *Dipropylcarbinol* erhalten. Er betrachtet dies als Entstehung eines secundären Alkohols unter Bedingungen, welche bisher nur tertiäre Alkohole geliefert haben. Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass Winogra-

---

1) Bull. soc. chim. **33**, 106, 147.
2) Bull. Acad. Belg. [2] **50**, 108.
3) Arch. Pharm. [3] **16**, 232.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 228.
5) Berl. Ber. **18**, 2405; Bull. soc. chim. **34**, 347.

doff [1]) aus Zinkmethyl und Bromacetylbromid ebenfalls einen secundären Alkohol, das Methylisopropylcarbinol, erhalten hat; unter den Zersetzungsproducten fand W. Aceton, Tsch. das entsprechende Dipropylketon.

WASSERSTOFFÄRMERE KOHLENWASSERSTOFFE.

Die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodide von Kohlenwasserstoffen hat Wilhelm Suida [2]) studirt. Erhitzt man Quecksilberäthyl mit Allyljodid zu gleichen Molekülen 1—2 Tage im Rohre auf 120—150°, so erhält man Quecksilberäthyljodid, Jodäthyl und *Diallyl* nach der Gleichung: $2C^3H^5J + Hg(C^2H^5)^2 = C^6H^{10} + HgC^2H^5J + C^2H^5J$. Diese Reaction liess verallgemeinert ein bequemes Mittel zur Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe voraussehen, nach dem allgemeinen Schema (R = ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Valenz x) $xHg(C^2H^5)^2 + 2R^xJx = R^{x2} + xC^2H^5J + xHgC^2H^5J$. In der That liess sich auf diese Weise aus Jodoform das Acetylen synthetisch erhalten. Da neben Acetylen, Aethyljodid und Quecksilberäthyljodid auch noch Aethylen erhalten wurde, verlief die Reaction offenbar in zwei nebeneinander gehenden Processen: 1) $2CHJ^3 + 3Hg(C^2H^5)^2 = 3Hg(C^2H^5)J + 3C^2H^5J + C^2H^2$; 2) $2CHJ^3 + 4Hg(C^2H^5)^2 = 4HgC^2H^5J + 2C^2H^5J + 3C^2H^4$. Versuche mit mehreren Jodiden der Aethyl- und Aethylenreihe sind im Gange.

Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen hatten Wanklyn und von Than vergeblich durch Einwirkung von Quecksilber und Zink auf Aethylenjodid zu erhalten versucht; auch J. Sakurai [3]) erhielt neuerdings auf diesem Wege nur Spuren derselben. Dagegen lieferte die Einwirkung von Methylenjodid auf Quecksilber und Quecksilberjodid in geschlossener Röhre neben einem unlöslichen Körper ($CH^2(HgJ)^2$?) eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung $J(CH^2) \cdot HgJ$ vom Schmp. 108—109°. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zerfällt dieser Körper unter Bildung von Methylenjodid und HgJ^2. Die Versuche werden fortgesetzt.

Darstellung von *Methylenchlorid* und Dioxyäthyl-Methylen (W. Greene [4])).

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 157.
2) Wien. Monatsh. 1, 713; Wien. Anz. 1880, 160.
3) Ch. Soc. J. 1880, 658.
4) Arch. Pharm. [3] 17, 396. Bereits berichtet Jahresb. f. r. Ch. 1879, 138 und 150.

Beim *Chloriren des Aethylidenchlorids* in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt N. Tawildaroff[1]) ausschliesslich Trichloräthan (Sdp. 114°); das Bromiren von Aethylbromid in Gegenwart von Aluminiumbromür, das durch Erhitzen unterstützt werden muss, gab ausschliesslich Aethylenbromür vom Sdp. 130°. Das Haloïd hat somit in beiden Fällen auf die haloïdfreie Methylgruppe eingewirkt.

Als zu empfehlende Anästhetica nennt E. Tauber[2]) das *Monochloräthylidenchlorid* (Methylchloroform) und das isomere Monochloräthylenchlorid. Die vorzügliche Wirkung namentlich des erstern ist ihm indirect ein neuer Beweis für die Unhaltbarkeit der Liebreich'schen Ansicht über die Wirkungsweise des Chloralhydrats.

Die von E. Demole[3]) jetzt als wahrscheinlichste angenommene Constitution des *Dibromäthylens* wurde bereits erwähnt[4]).

Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf *Propylidenchlorid* erhielt Friedel[5]) das bei 137° siedende Isomere des Trichlorhydrins.

Durch Erhitzen von 200 gr sehr reinen Isobutylalkohols mit 200 gr Schwefelsäure und 50 gr Wasser unter Zusatz von 10 gr Talk erhielt D. Konowaloff[6]) etwa 30 Liter eines Butylens. Dasselbe bestand etwa zu $^2/_3$ aus *Isobutylen*, der Rest aus *Pseudobutylen* (symmetrisches Dimethyläthylen, $CH^3-CH=CH-CH^3$), nebst einer geringen Menge von Trimethylmethan. Die Bildung von Pseudobutylen wurde durch Ueberführung des durch Schwefelsäure (1 : 1 H^2O) nicht aufgenommenen Kohlenwasserstoffs in ein Bromid vom Sdp. 157—158°, sowie durch die Darstellung des bei 99° siedenden Methyläthylcarbinols bestätigt.

Beim Erhitzen von Isobutyljodür mit Bleioxyd entsteht ausser Isobutylen noch das symmetrische *Dimethyläthylen* (Pseudobutylen). Eltekoff[7]) fasst die Hauptschlussfolgerung aus seinen Untersuchungen über Atomumlagerungen in den (in dieser Form von Kolbe nicht mit Unrecht als unverständlich bezeichneten [Ref.]) Satz zusammen: »die Isomerisation eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs geht nicht ausschliesslich nach der Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie dies allgemein angenommen wird, sondern auch nach der Richtung der grössern

1) Berl. Ber. **18**, 2403; Bull. soc. chim. **34**, 346.
2) Arch. Pharm. [3] **17**, 457.
3) Arch. sc. ph. nat. [3] **8**, 32.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 139.
5) Bull. soc. chim. **34**, 129.
6) Berl. Ber. **18**, 2395; Bull. soc. chim. **34**, 333.
7) Berl. Ber. **18**, 2404.

Symmetrirung des unter den obwaltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethylens.«

Amylen, aus Gährungsamylalkohol und Chlorzink dargestellt, enthält nach G. Bouchardat [1]) stets Amylwasserstoff (Sdp. 32°), sowie Aethylen, Propylen und Butylen. Der Sdp. des reinen Amylens ist 42°. Aus diesem Amylen wurde durch Bromiren Bromamylen dargestellt, welches in Divalerylen, $C^{10}H^{16}$, übergeführt wurde. Das Bromid desselben, durch Erhitzen und weingeistige Kalilauge zersetzt, lieferte einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{14}$, der in Sulfonsäure übergeführt wurde und ein Gemenge von cymolsulfosaurem und mesitylensulfosaurem Baryum lieferte, mithin von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe zu solchen der aromatischen Reihe führte.

In der Absicht durch Reduction der zu erhaltenden Nitroverbindungen zu Aminen zu gelangen, liess D. Konowaloff [2]) Salpetersäure auf *Isodibutylen* einwirken. Eine Säure vom spec. Gew. 1,28 lieferte beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein hellgrünes, scharf riechendes Reactionsprodukt, welches schwerer als Wasser war. Da die Verbindung in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte, wurde sie direct mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es resultirte ein in Wasser schwer lösliches, stark alkalisch reagirendes Oel. Weder die Base noch ihre Salze waren, ihrer geringen Beständigkeit halber, in reinem Zustande zu erhalten, dagegen lieferte die Platinverbindung Zahlen, welche die Formel $(C^8H^{15}(NH^2) \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$ wahrscheinlich machen. Die Anwendung einer stärkern Säure lieferte eine geringere Ausbeute an Base, neben der Bildung eines Condensationsproductes. So schied sich auf Zusatz einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 zu einer abgekühlten Lösung von essigsaurem Isodibutylen ein stickstofffreies, farbloses Oel ab, welches bei 238—240° siedete und wohl aus Tetraisobutylen bestand. Mit der Untersuchung der Nitrirungsproducte des Triisobutylens und Trimethyläthylens ist K. beschäftigt.

Hexylen aus Propylenglycol s. dies.

Ueber die Untersuchungen A. Butlerow's [3]) über *Isotributylen*, $C^{12}H^{24}$, und dessen Oxydationsprodukte, namentlich die Undecylsäure, wurde schon berichtet [4]).

Isotributylen aus tert. Butyljodid s. das.

Die *Polymerisation des Vinylbromür's* wird nach D. Looff [5])

1) Compt. rend. **90**, 1560.
2) Berl. Ber. **18**, 2396; Bull soc. chim. **34**, 334.
3) Bull. soc. chim. **33**, 538.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 145 u. 177.
5) C.Bl. 1880, 565 aus Z. rusk. chim. obsč **12**, 260—261.

durch den Zusatz der Cl- und Br-Derivate von Kohlenwasserstoffen nicht behindert, wohl aber durch die Jodderivate oder freies Jod, welches in beiden Fällen durch die Dunkelfärbung die polymerisirende Lichtwirkung mehr oder minder paralysirt; ähnlich wirkt Anilin. Wasser, Luft und CO^2 stören die Polymerisation nicht, flüssige (?) schweflige Säure befördert dieselbe sehr.

Durch *Oxydation des Diallyls* mittelst einer wässrigen Lösung von Chromsäure erhielt Sorokine [1]) ausser Kohlensäure und Essigsäure eine geringe Menge nichtflüchtiger Säuren, unter denen Bernsteinsäure nachgewiesen wurde. Neutrale oder angesäuerte Kaliumpermanganatlösung liefert als Hauptproduct Bernsteinsäure, ferner Oxalsäure, Kohlensäure und wenig Essigsäure. S. legt dem Diallyl die Structurformel $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$ bei.

Zur Darstellung von *Acetylen* mittest unvollständiger Verbrennung des Leuchtgases hat E. Jungfleisch [2]) einen Apparat construirt, der die Herstellung sehr beträchtlicher Mengen des Gases in kurzer Zeit gestattet. Derselbe beruht auf der Umstülpung der Luft- Leuchtgas-Flamme: ein Luftstrom verbrennt in einem Mantel von Leuchtgas. Die Zufuhr der Luft und des Leuchtgases muss so regulirt werden, dass die Luftflamme im Leuchtgase klein und fast russend brennt. Die Verbrennungsproducte passiren einen verticalen Kühler und werden so von Wasserdampf möglichst befreit und gekühlt, ehe sie in die mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung beschickten Absorptionsflaschen gelangen. Die Resultate sind höchst befriedigend; bei günstiger Einstellung der Flamme wurden 3 % vom Volum der Verbrennungsproducte an Acetylen oder 15 Liter Acetylen in der Stunde erhalten. Bezüglich der Construction des Apparats sei auf die genaue Beschreibung und Abbildung an den genannten Orten verwiesen.

Unter den Producten der *trockenen Destillation des Colophoniums* fand Ad. Renard [3]) einen Kohlenwasserstoff der Heptinreihe, das Hepten, C^7H^{12}. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, löslich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. bei 20° ist 0,8031, der Sdp. 103 bis 106°; er ist optisch inactiv. Den Sauerstoff nimmt das Hepten begierig auf; ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat fällt es nicht, wonach eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome nicht anzunehmen ist. Brom wirkt mit Heftigkeit

1) Bull. soc. chim. 34, 42; 225.
2) Compt. rend. 90, 364; Dingl. pol. J. 237, 49 (m. Abbild).
3) Compt. rend. 91, 419.

ein und liefert je nach der Art der Einwirkung verschiedene Producte. Lässt man das Brom tropfenweise in den abgekühlten Kohlenwasserstoff fallen und überlässt die Mischung mit einem geringen Bromüberschuss einige Tage sich selbst, so erhält man ein krystallisirbares Bromproduct $C^7H^6Br^6$, das bei 134° schmilzt und sich bei 150° zersetzt. Lässt man die Mischung acht Tage im Sonnenlicht stehen, so resultirt ein Isomeres der vorstehenden Verbindung, ein braunes, dickes Oel, welches sich ebenfalls bei 150° zersetzt. Trägt man dagegen den mit Aether verdünnten Kohlenwasserstoff in eine ätherische, abgekühlte Bromlösung tropfenweise ein, so erhält man durch Verdunsten der Lösung ein Heptenbromid $C^7H^{12}Br^2$, in Form von weissen, sehr unbeständigen Krystallen. Salpetersäure von 1,15 liefert bei längerem Kochen mit Hepten Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Rauchende Schwefelsäure liefert ein bei 235—240° siedendes Dihepten, $C^{14}H^{24}$, welches optisch inactiv und äusserst oxydirbar ist, so dass es schon beim Stehen an der Luft rasch verharzt.

WASSERSTOFFÄRMERE ALKOHOLE.

Durch Einwirkung von Aetzkalk oder Aetzbaryt auf Glycerin hat Destrem [1]) *Alkohole der Allylreihe* in reichlicher Menge erhalten. Die Versuche werden sich auch auf andere Alkohole erstrecken.

Trockener *Allylalkohol* gibt mit Aetzbaryt eine durch Abdampfen in mikroskopischen Krystallen zu erhaltende Verbindung $2C^3H^6O \cdot BaO$. Dieselbe ist in Allylalkohol sehr leicht löslich und diese Lösung vermag auch Barythydrat aufzunehmen, so dass die Bariumbestimmung stets zu hoch ausfällt. Ueber 100° zersetzt sie sich plötzlich unter Zurücklassung einer kohligen Masse (C. Vincent und Delachanal [2]).

Monojodallylalkohol aus Dijodpropylalkohol s. pag. 141.

Butallylmethylcarbinol erhielt J. K. Crow [3]), indem er auf Methylbutallylketon nascirenden Wasserstoff in der Weise einwirken liess, dass in die über Wasser geschichtete ätherische Lösung des Ketons Natrium eingetragen wurde. Der neue Alkohol, $CH^3-CH(OH)-CH^2-CH^2-CH^2-CH=CH^2$, stellt eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von eigenthümlich süsslichem

1) Bull. soc. chim. **34**, 65.
2) Compt. rend. **90**, 1360.
3) Ann. Ch. **201**, 42.

Geruche dar, die bei 138—139° (uncorr.) siedet und bei 16,2° ein spec. Gew. von 0,842 (gegen H^2O von 17,5°) hat. Der Essigsäureester ist ein bei 147—149° siedendes Oel. Brom bildet ein Dibromid, $C^6H^{12}Br^2O$.

Die Reduction des schon besprochenen [1]) *Condensationsproducts des Crotonaldehyds* mittelst nascirenden Wasserstoffs lieferte Ad. Lieben und Zeisel [2]) einen ungesättigten Alkohol, den Crotonylalkohol. Derselbe stellt eine bei 118—120° siedende Flüssigkeit dar, die in ihrem Verhalten Aehnlichkeit mit dem Allylalkohol zeigt. HJ liefert selbst in der Kälte secundäres Butyljodür, Brom ein Bibromür, das beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen dreiatomigen Alkohol $C^4H^7(OH)^3$ liefert, der dem Glycerin sehr ähnlich ist. Dieses Butenylglycerin ist, wie jenes, eine sehr dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, die in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist und bei 172—175° (27 Mm. Druck) siedet. Essigsäureanhydrid liefert ein den Fetten analoges Triacetin, das bei 740,2 mm Druck und 261,8° ohne Zersetzung siedet. HJ liefert secundäres Butyljodür, Jod und Phosphor dagegen ein bei 131—133° siedendes Crotonyljodür, C^4H^7J, das scharf riecht und sich mit metallischem Quecksilber zu verbinden vermag. Oxalsäure liefert beim Erhitzen Ameisensäure und später Crotonylalkohol.

Die *Reduction des Crotonchlorals* lieferte Ad. Lieben und Zeisel [3]) dieselben Reductionsproducte wie Crotonaldehyd, was darauf hindeutet, dass zu Beginn der Reduction die angelagerten Atome 2 Cl oder HCl wieder abgespalten werden, wodurch Crotonaldehyd regenerirt wird, wie dies auch Sarnow [4]) vor längerer Zeit schon fand.

Das *Allylmethylpropylcarbinol*, erhalten aus Allyljodid und Zink mit Methylpropylketon, stellt nach M. Semljanizin [5]) eine angenehm campherartig riechende, bewegliche Flüssigkeit dar, die bei 159—160° siedet (742,8 Mm.), ein spec. Gew. von 0,8486 bei 0° besitzt und sich in Wasser nicht löst. Kaliumpermanganat liefert eine syrupförmige Säure $C^7H^{14}O^3$, die wohl β-Methylpropyläthylenmilchsäure ist.

Methyl- und Aethylester des *Diallylcarbinols* hat Rjabinin [6]) dargestellt durch Einwirkung der Jodüre des Methyls und Aethyls auf die Na-Verbindungen der betr. Alkohole. Der Methylester

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 203.
2) Wien. Anz. 1880, 227; Wien. Monatsh. **1**, 318.
3) Wien. Anz. 1880, 228; Wien. Monatsh. **1**, 840.
4) Ann. Ch. **164**, 93.
5) Bull. soc. chim. **34**, 227.
6) Bull. soc. chim. **34**, 226.

siedet bei 135—136° (763,3 mm) und hat ein spec. Gew. von 0,8258 bei 0°. Der Aethyläther hat den Sdp. 143—144° (759 mm) und die Dichte 0,8218 bei 0°. Oxydation mittelst Chromsäuremischung liefert fast nur Kohlensäure, während Kaliumpermanganat aus dem Methylester, neben CO^2 und Oxalsäure, β-Methyloxyglutarsäure in Gestalt eines schwer krystallisirenden Syrups erzeugen.

MEHRSÄURIGE ALKOHOLE.

Nach einer Mittheilung von Wurtz[1]) soll Le Bel durch Zersetzung des gewöhnlichen Propylalkohols durch Gährung ein *linksdrehendes Propylglycol* erhalten haben.

Die Darstellung des *Propylenglycols* durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Glycerin nach Belohoubeck[2]) wurde bereits besprochen[3]). Aug. Fernbach[4]) hat die Nebenproducte dieser Reaction näher untersucht. Aus dem in Wasser löslichen Theile derselben konnte als Hauptbestandtheil Methylalkohol abgeschieden werden, ferner Aethylalkohol und normaler Propylalkohol. Von den in Wasser unlöslichen, öligen Producten wurde nur der zwischen 60 und 100° übergehende Theil untersucht. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte wurde ein Hexylenchlorhydrat vom Sdp. 60—75° erhalten, wonach das Hexylen eine Seitenkette enthalten musste. Es entstehen mithin normale Alkohole und Olefine mit einer Seitenkette; die denselben entsprechenden secundären Alkohole waren nicht nachzuweisen.

Das *Glycerin* zieht bekanntlich beim Stehen an feuchter Luft Wasser an. Nach Versuchen von Kennedy[5]) betrug diese Wasseraufnahme innerhalb eines Jahres bei Anwendung flacher, offener Gefässe 59,4 Proc., in enghalsigen Flaschen in 22 Monaten 21 Proc., in weithalsigen 45,8 Proc.

Für die Gehaltsbestimmung des Glycerins aus dem specifischen Gewichte hat Wilhelm Lenz[6]) auf Grund genauer Versuche eine neue Tabelle berechnet, da die Angaben älterer Tabellen von verschiedenen Autoren sich als wenig zuverlässig erwiesen. Gleichzeitig hat L. eine Tabelle interpolirt, um aus dem mittelst des Abbe'schen Refractometers bestimmten Brechungsindex den Glyceringehalt einer wässerigen Lösung finden zu können. Die »refractometrische« Be-

1) Bull. soc. chim. 34, 129.
2) Bull. soc. chim. 34, 160.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 153.
4) Bull. soc. chim. 34, 146.
5) Arch. Pharm. [3] 16, 57.
6) Z. anal. Chem. 19, 297.

stimmung ist auf etwa 0,5 % genau, mithin weniger genau als die aus dem spec. Gew. ermittelten Zahlen, hat aber den Vortheil, dass sie von Fehlerquellen unabhängiger ist und dass sie mit sehr kleinen Mengen Substanz und in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine bemerkt Hip. Raynaud [1]), dass die üblichen Methoden namentlich bei gegypsten Weinen stets zu hohe Resultate ergeben. Er verfährt daher folgendermassen: Der auf 1/5 seines Volums eingedampfte Wein wird zur Abscheidung der Alkalien mit Kieselflusssäure und seinem gleichen Volum Alkohol versetzt. Nach Entfernung der Niederschläge versetzt man mit Baryt in geringem Ueberschuss und verdampft im Vacuum die mit Quarzsand gemengte Masse. Den Trockenrückstand behandelt man mit einem Gemisch gleicher Theile von wasserfreiem Alkohol und Aether. Der glycerinhaltige Auszug wird verdampft und der Rückstand im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden getrocknet. Das zurückbleibende Glycerin wird gewogen. Es empfiehlt sich, dasselbe auf Beimengung fixer Bestandtheile zu prüfen, was am besten durch Einbringung des Rohglycerins in einem Schiffchen in ein mit Hahn versehenes Glasrohr geschieht. Dies wird im Oelbad auf 180° erhitzt, während man gleichzeitig durch eine Pumpe möglichst stark evacuirt. Die im Schiffchen bleibenden fixen Stoffe werden gewogen und vom Rohglycerin in Abzug gebracht. Verf. will versuchen, die Methode dahin zu vereinfachen, dass 10 cc des Weins genau durch Normalalkali neutralisirt und dann im Vacuum eingedunstet werden. Das neutrale Extract soll gewogen, dann im Vacuum bei 180° erhitzt und wieder gewogen werden; der Gewichtsverlust soll nahezu genau der Menge des Glycerins entsprechen. Es dürfte durch Extractivstoffe u. a. doch wohl einige Unsicherheit in dieses Verfahren kommen, wesshalb R. eine Correctionstabelle hiezu ausarbeiten will. Zur Bestimmung des Glycerins im Biere dampft man nach V. Griessmayer [2]) 100 cc Bier mit 5 gr Magnesiahydrat im Wasserbade vorsichtig bei etwa 75° ab, zerreibt den nicht völlig trockenen Rückstand mit 50 cc absoluten Alkohols, filtrirt ab und behandelt den Rückstand nochmals mit 50 cc Alkohol. Das Filtrat wird mit dem 3,5fachen Vol. absoluten Aethers versetzt zur Abscheidung von Maltose und Parapepton, die Flüssigkeit abfiltrirt und zur Ver-

1) Bull. soc. chim. 33, 259; Compt. rend. 90, 1077.

2) Dingl. pol. J. 235, 408.

dunstung des Aethers 12 Stunden zur Seite gestellt. Die zurückbleibende alkoholische Lösung wird in gewogener Glasschale auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz verdunstet und dann im Vacuum 12—24 Stunden getrocknet. Der Rückstand wird mit 20 cc absoluten Alkohols ausgezogen, die vom abgeschiedenen Fett u. dgl. abfiltrirte Lösung nebst den zum Nachwaschen verwendeten 10 cc absol. Alkohols erst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum eingedampft und das Glycerin gewogen. Für helle, peptonarme Biere lässt sich dieses umständliche Verfahren etwas vereinfachen, indem man den alkoholischen Auszug der mit Magnesiahydrat eingedickten Masse eindunstet und dann mit einer Mischung von 1 Theil absoluten Alkohols und 1 Theil Aether zerrührt, durch ein kleines Filter abfiltrirt, nachwäscht und unter der Luftpumpe verdunstet.

C. Liebermann [1]) findet das von Griessmayer angegebene Verfahren zwar nicht sehr genau, hält es jedoch immer noch für das relativ beste. Von Lallieu ist ein Verfahren empfohlen wonach der Verdampfungsrückstand in bestimmter Weise mittelst conc. Schwefelsäure verkohlt wird. Der wässrige Auszug dieser kohligen Masse reducirt eine bestimmte Menge Kaliumpermanganat, wenn das Bier frei von Glycerin war, eine sehr viel grössere Menge aber bei Anwesenheit des letztern; eine Tabelle gestattet aus der Menge des »Extracts« und dem Reductionsvermögen den Glyceringehalt des Bieres unmittelbar abzulesen. Die Resultate sind nach L. bis auf 0,3—0,5 pCt. (vom Biere) genau, werden aber durch andere Substanzen, z. B. Melasse, unsicher gemacht.

Ueber das Lösungsvermögen des Glycerins für eine Anzahl von Substanzen macht Th. Farley [2]) nachstehende Angaben. Es sind erforderlich zur Lösung von je 1 Theil der betr. Substanz die durch die nachgesetzte Zahl bezeichneten Theile an Glycerin: Schwefel 2000, Jod 100, (rothes) Quecksilberjodid 340, Sublimat 14, Chininsulfat 48, Tannin 6, Veratrin 96, Atropin 50, salzsaures Morphin 19, Brechweinstein 50, Jodschwefel 60, Jodkalium 3, Schwefelkalium 10. Auf die Löslichkeit von Stärke in heissem Glycerin hat K. Zulkowsky schon früher [3]) aufmerksam gemacht und eine Darstellungsmethode von löslicher Stärke darauf gegründet. Er führt die Ergebnisse der frühern Untersuchungen nebst neuen Beobachtungen in einer Zusammenstellung [4]) an.

---

1) C.Bl. 1880, 378; Arch. Pharm. [3] **16**, 463.
2) C.Bl. 1880, 152 aus Journ. Pharm. Chem. [5] **1**, 58; Arch. Pharm. [3] **16**, 382.
3) Wien. Ber. **72**,
4) Berl. Ber. **18**, 1395.

Unter dem Namen *Dynamit-Gelatine* bringt Nobel [1]) ein Präparat in den Handel, das durch Auflösen von wenigen Procenten Schiessbaumwolle in Nitroglycerin unter Zusatz von etwas Campher erhalten wird. Die Zusammensetzung eines derartigen Sprengmittels ergab sich zu 86,40 % Nitroglycerin, 9,60 % Schiessbaumwolle und 4,00 % Campher; das spec. Gew. war = 1,6. Als Vorzug desselben wird genannt, neben grösserer Haltbarkeit, namentlich eine bedeutend grössere Sicherheit der Handhabung.

Bei der *Oxydation des Glycerins* mittelst Salpetersäure erhielt C. Pribytek [2]) stets erhebliche Mengen von Blausäure. Da ausserdem hierbei noch Glyoxylsäure entsteht, so erscheint die Annahme begründet, dass das Glycerin in einem bestimmten Stadium der Oxydation zu Glyoxal und Blausäure zerfalle und diese dann zur Weinsäurebildung Anlass geben, deren Auftreten von Heinz bemerkt und durch einen Gehalt des Glycerins an einem vieratomigen Alkohol $CH^2OH_CHOH_CHOH_CH^2OH$ erklärt worden war. Oder es kann nach P. eine Oxydation des Glycerins zu Aldehydoxysäure stattfinden, welche unter der Einwirkung der Blausäure in Weinsäure übergeht. Die wenig wahrscheinliche Annahme einer Verbindung mit 4 C-Atomen im Glycerin wird dadurch entbehrlich.

Glycerinphosphorsäure ist nach Sotnitschewsky [3]), wenn auch in geringer Menge ein constanter Bestandtheil des normalen Harns.

Glycerin mit BaO und CaO s. pag. 125.

Ein Anzahl von *Bleiglyceriden* hat Th. Morawski [4]) dargestellt. Beim Erhitzen von Glycerin und Bleioxyd auf 130—140° bildet sich $C^3H^6PbO^3$ unter Wasserabscheidung. Krystallisirt wird die Verbindung erhalten, wenn man 22 gr Bleizucker in 250 gr Wasser löst, 20 gr Glycerin und 15 gr Kalihydrat zu der heissen Flüssigkeit setzt, filtrirt und 2 Tage stehen lässt. Sesquiplumboglycerid, $(C^3H^5O^3)^2Pb^3$, entsteht, wenn heisser Bleiessig mit Glycerin und dann mit einer Lösung von Bleioxydkali versetzt wird, so lange ein Niederschlag entsteht; oder auch wenn 45 gr Bleizucker mit 25 gr Bleioxyd und 300 gr. Wasser mit 20 gr Glycerin und einer alkoholischen Lösung von 15 gr Aetzkali versetzt wird. Kochen mit Wasser spaltet wie beim Monoglycerid in Bleioxyd und Glycerin. 45 gr Bleizucker, 15 gr Bleioxyd und 15 gr Glycerin in

1) Monit. scient. [3] **10**, 478.
2) C.Bl. 1880, 739 aus Z. rusk. chim. obsč. **12**, 214.
3) Z. phys. Ch. **4**, 214.
4) J. pr. Ch. [2] **22**, 401.

300 gr Wasser mit 15 gr alkoholischem Kalihydrat geben ein amorphes, harzartiges, in Wasser und Alkohol unlösliches Pentaplumbotetraglycerid, $C^{12}H^{24}O^{18}Pb^{5}$. 25 gr Bleinitrat (1 Mol.), 250 gr Wasser und 30 gr (4 Mol.) Glycerin geben erhitzt und mit 2,57 gr Ammoniak (2 Mol.) gemischt, Plumbonitratoglycerid, $C^{3}H^{5}O^{3} \cdot Pb \cdot PbNO^{3}$ in kryst. Krusten; dasselbe entsteht auch durch Kochen von Bleinitratlösung (10:200) mit 20 gr Glycerin und 15 gr PbO. Kochen mit Wasser liefert Pentaplumbotrinitrat, $Pb^{5}N^{3}H^{5}O^{15}$, das sich beim Erkalten in prismatischen Krystallen abscheidet. Die Bildung des Monoplumboglycerids, $C^{3}H^{6}O^{3}Pb$, durch Erhitzen von Glycerin mit einem Ueberschuss an Bleioxyd kann nach M. auch zur quantitativen Bestimmung des Glycerins benützt werden. Man wägt 50—60 gr des bei 130—150° getrockneten Bleioxyds im Tiegel ab, wägt 2—3 gr des zu untersuchenden Glycerins hinzu, lässt zunächst 6 Stunden im Exsiccator, dann 1 Stunde bei 100° stehen und erhält schliesslich 2 Stunden bei 120—130°. Die Gewichtszunahme multiplicirt mit 1,3429 entspricht dem vorhandenen Glycerin. Die Methode ist nur auf reine Mischungen von Glycerin mit Wasser anwendbar.

Die Einwirkung von *Brom auf Dichlorhydrin* haben Ad. Claus und R. Lindhorst [1]) schon vor Jahren studirt, namentlich um über die Existenz des sog. Propylphycits Klarheit zu bringen. Da die Arbeit wenig bekannt wurde, gibt Claus [2]) nunmehr einen Auszug derselben. Die Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin fanden Cl. und L. in dem auch von Grimaux und Adam [3]) gefundenen Sinne verlaufend, doch wird die Ausbeute nach Ersteren bedeutend erhöht, wenn man 3 Mol. Brom und ein Mol. Dichlorhydrin mit dem halben Volum Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110° nur bis zum annähernden Verschwinden der Bromfarbe erhitzt. Bei längerem Erhitzen des farblos gewordenen Röhreninhalts tritt Substitution von Chlor durch Brom ein, indem sich Tribrommonochloraceton, $C^{3}H^{2}Br^{3}ClO$, bildet, welches in wasserfreien, prismatischen, meist nadelförmigen Krystallen, die bei 50° schmelzen, erhalten wird. Die Ersetzung des letzten Chloratoms durch Brom mittelst fortgesetzten Erhitzens ist nicht gelungen. Beim Einschmelzen von 5 Mol. Brom mit 1 Mol. Dichlorhydrin wurde nicht, wie in Lindhorst's Diss. angegeben, Tetrabromaceton erhalten, sondern neben einer geringen Menge eines Condensationsproducts

1) Inaug.Diss. Freiburg 1877.
2) Berl. Ber. 18, 1209.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 154.

Pentabromaceton. Die Zersetzung des Dibromdichloracetons durch Barytwasser in der Kälte lieferte Ameisensäure und Glycolsäure, was für die auch von Grimaux und Adam angenommene asymmetrische Formel $CH^2Cl_CO_CBr^2Cl$ spricht. Cl. betrachtet es als durch seine Versuche bewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin in erster Linie zugleich die Oxydation des mittleren Kohlenstoffatoms zur Acetonbildung erfolgt, so dass also ein Körper von der Zusammensetzung des hypothetischen Bromdichlorhydrins, aus welchem ein phycitartiger Körper abgeleitet werden könnte, nicht entsteht, wodurch auch die Existenz des Phycits verneint wird.

In einer Erörterung über die *Structur des Epichlorhydrins* hatte Maurice Hanriot [1]) die Aufstellung einer Structurformel $CH^2Cl_C_CH^2OH$ Berthelot zugeschrieben. Dieser [2]) protestirt dagegen, indem er geltend macht, dass zur Zeit seiner Arbeiten über Epichlorhydrin die Aufstellung von Structurformeln überhaupt noch nicht üblich gewesen sei. Hierauf bemerkt Hanriot [3]), dass die von ihm citirte Formel lediglich der Ausdruck der von B. in Worten gegebenen Ansicht über die Constitution dieses Körpers sei.

Ueber die Einwirkung des *Broms auf Epichlorhydrin* machen E. Grimaux und P. Adam [4]) Mittheilung. Die Einwirkung geht bei 100° leicht vor sich; bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Epichlorhydrin und Verarbeitung von 50 gr des letztern ist die Reaction in 4—5 Stunden vollendet. Die Reactionsmasse wird mit Eiswasser behandelt und die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen abgesaugt. Letztere stellen ein Hydrat des Chlortribromacetons, $CH^2Cl_CO_CBr^3 + 4H^2O$, dar und können durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es sind schöne, durchsichtige Krystalle, welche bei 55° schmelzen und an trockner Luft leicht einen Theil ihres Wassers verlieren. Beim Erwärmen zerfliessen sie unter Wasserabgabe zu Chlortribromaceton, einer schweren, farblosen, die Augen heftig angreifenden Flüssigkeit. Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit ist das bei 190—195° siedende Chlorobromhydrin, entstanden durch Einwirkung der sich bildenden Bromwasserstoffsäure auf unangegriffenes Epichlorhydrin:

$CH^2Cl_\overset{\frown O \frown}{CH_CH^2} + HBr = CH^2Cl_CHOH_CH^2Br$. Dieses wird durch weitere Einwirkung von Brom in Chlorotribromaceton übergeführt,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 155.
2) Bull. soc. chim. 33, 6.
3) Bull. soc. chim. 33, 148.
4) Bull. soc. chim. 33, 257.

analog der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin, welche die Verff. früher [1]) untersuchten.

Durch Erhitzen von Acroleïn mit absolutem Alkohol und Essigsäure nach den Angaben von Alsberg konnte Tawildaroff [2]) das *Triäthylglycerin* nicht erhalten. Einwirkung von Kalk auf Glycerin lieferte Aceton, einen bei 160° siedenden Körper $C^6H^{12}O$ und Kohlenwasserstoffe, die durch Brom nicht absorbirbar waren.

Ein dem Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe, $C^6H^{11}(OH)^3$, entsprechendes *Triacetin* erhielten W. Markownikoff [3]) und Kablukoff, indem sie vom Diallylhydrat ausgingen. Dasselbe war nach dem Verfahren von Wislicenus aus Allylaceton mittelst Acetessigester dargestellt. Der zu dem Triacetin führende Essigester des Crotonylmethylcarbinols siedete bei 156—157°. Das rohe Acetin siedete unter normalem Luftdruck nicht ohne Zersetzung bei 270 bis 280°, unter 110 mm Druck bei 192—196°. Es bildet eine dicke, fast farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von fettig-bitterm Geschmack; das spec. Gew. bei 0° war 1,087. Das aus dem Acetin durch Verseifung abgeschiedene Glycerin, eine »sehr dickliche Flüssigkeit von süss-bitterem Geschmack«, leicht löslich im Wasser, wurde noch nicht näher untersucht. Bei der Reduction des Allylacetons bemerkte Kablukoff die Bildung eines bei 254 bis 262° übergehenden Körpers, wahrscheinlich des Pinakons des Allylacetons: $\begin{matrix}C^3H^5\\CH^3\end{matrix}\rangle COH_COH\langle\begin{matrix}C^3H^5\\CH^3\end{matrix}$. Zu dem von M. für Karetnikoff angesprochenen Prioritätsrecht, durch die Reduction des Crotonaldehyds zum Crotonalkohol und durch diesen zum Glycerin der vierten Kohlenstoffreihe zu gelangen, bemerken Lieben und Zeisel [4]), dass sie diese Reduction des Crotonaldehyds, sowie seiner Homologen bereits durchgeführt und die Glycerine der vierten und sechsten Kohlenstoffreihe dargestellt und untersucht hätten [5]); die ausführliche Abhandlung solle demnächst erscheinen.

Zur Aufklärung der *Constitution des Mannits* oxydirte J. A. Pabst [6]) denselben in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat. Es wurde das Salz einer nicht unzersetzt zu isolirenden Säure $CO^2H_CHOH_CHOH_COH(COOH)^2$ erhalten, die Dioxyisocitronensäure genannt wurde. Aus der Tribasicität der Säure schliesst

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 154.
2) Bull. soc. chim. 33, 537.
3) Berl. Ber. 18, 1842; Bull. soc. chim. 34, 347.
4) Berl. Ber. 18, 2032.
5) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 187.
6) Compt. rend. 91, 728.

P. auf das Vorhandensein von Seitenketten im Mannit und gibt demselben die Constitutionsformel $CH^2OH_CHOH_CHOH_COH_(CH^2OH)^2$.

SÄUREN, ALDEHYDE UND KETONE DER FETTREIHE.

ALLGEMEINES.

Eine Abhandlung von A. Geuther [1]) über *»neue Synthese von Kohlenstoffsäuren«* wurde bereits ausführlicher besprochen [2]).

Eine *Methode der Butterprüfung* durch Bestimmung der flüchtigen und in Wasser löslichen Fettsäuren gibt F. P. Perkins [3]).

Von in der Butter vorkommenden fetten Säuren hat E. Wein [4]) nachgewiesen: Palmitin-, Oleïn-, Stearin-, Myristin- und Arachinsäure, letztere zwei nur in geringer Menge; von flüchtigen Fettsäuren: normale Caprylsäure, Caprinsäure, normale Capronsäure und Buttersäure. Auch Ameisensäure und Essigsäure wurden nachgewiesen, dagegen waren Propion-, Valerian-, Oenanthyl- und Pelargonsäure nicht aufzufinden.

Zur Bestimmung von *Fettsäuren in Oelen* verfährt Charpentin [5]) folgendermassen: In ein Kölbchen von 250 cc Rauminhalt, mit flachem Boden, bringt man 50 cc des zu untersuchenden Oeles, 100 cc Alkohol von 90°, fügt 3—4 Tropfen Curcumatinctur hinzu und schüttelt tüchtig um. Aus einer Mohr'schen Bürette wird sodann von einer 40 gr Aetznatron im Liter haltenden Lösung zugegeben, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten cc Natronlösung mit 0,282 multiplicirt, gibt die Menge der in der Probe enthaltenen Fettsäure. Die Methode soll zur Prüfung von Speise-, Brenn- und Maschinenölen vollkommen genügend sein.

Zur *Verseifung von Fetten* bemerkt von der Becke [6]), dass die Verseifung mittelst Bleioxyd bei einigen Fetten nicht mit Erfolg ausführbar ist, wogegen die Verseifung mit Kalihydrat in den meisten Fällen befriedigende Resultate liefert; sie ist namentlich anzuwenden, wenn es sich um genaue Bestimmung der in einem Fett vorhandenen Glycerinmenge handelt. Die pflanzlichen Fette

1) Ann. Ch. **202**, 288.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 157.
3) Z. anal. Ch. **19**, 237; vgl. **18**, 68.
4) Bull. soc. chim. **33**, 363 aus Sitzungsber. d. Phys. med. Soc. zu Erlangen.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 309.
6) Z. anal. Ch. **19**, 291.

scheinen, wie dies auch von J. König angenommen wurde, zum Theil aus freien Fettsäuren zu bestehen, da das in ihnen enthaltene Glycerin zur Bindung der Fettsäuren in Form von Triglyceriden nicht ausreicht. Analytische Belege hierfür sind beigefügt.

Fütterungsversuche an Hunden ergaben, dass *Fettsäuren* in gleicher Weise wie Fette vom thierischen Organismus resorbirt und verarbeitet werden. Sie werden auf dem Wege vom Darme zum Ductus thoracicus in Fett umgewandelt (J. Munk [1])).

Bei Abschluss ihrer Arbeit über die bei *Destillation der rohen Fettsäuren* mit überhitztem Wasserdampf entstehenden Säuren [2]) gelang es A. Cahours und E. Demarçay [3]), noch Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nachzuweisen, so dass bis jetzt alle Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure einschliesslich mit Sicherheit nachgewiesen sind, während die Anwesenheit einiger höhern Glieder dieser Reihe kaum zweifelhaft ist. Auch von der Oxalsäurereihe scheinen mehrere Glieder vorhanden zu sein; in grösserer Quantität wurde die Sebacinsäure isolirt.

Eine Reihe von *Doppelsalzen der niedrigen Fettsäuren* hat Albert Fitz [4]) beschrieben.

Propionsaures Calcium-Barium, $2[(C^3H^5O^2)^2Ca] + (C^3H^5O^2)^2Ba$, durch Vermischen der Lösungen beider Salze; in der Wärme weniger löslich als in der Kälte, bildet reguläre Oktaëder. Das entsprechende Calcium-Strontiumsalz krystallisirt in oktaëderähnlichen tetragonalen Pyramiden, combinirt mit Prismen 2. Ordnung. Isomorph damit ist das Calcium-Bleidoppelsalz. Propionsaures Magnesium-Barium, $(C^3H^5O^2)^2Mg + (C^3H^5O^2)^2Ba + H^2O$ und das entsprechende Magnesium-Bleisalz krystallisiren regulär mit hemiëdrischen Flächen. Die normale Buttersäure bildet ein Calcium-Bariumdoppelsalz, $2[(C^4H^7O^2)^2Ca] + (C^4H^7O^2)^2Ba$, das dem der Propionsäure isomorph ist. Auch ein Calcium-Bleidoppelsalz wurde in regulären Krystallen erhalten.

Von Doppelsalzen mit zwei verschiedenen Fettsäuren wurden ausser dem schon früher erhaltenen propionsaurem-essigsaurem Barium noch ameisensaures-essigsaures Natrium, $C^2H^3O^2Na + CHO^2Na + 2H^2O$, und isobuttersaures-essigsaures Barium, $(C^4H^7O^2)^2Ba + (C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$, in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. J. Plöchl [5]) hat ferner noch ein Doppelsalz: Ameisensaures-essigsaures Blei, $(C^2H^3O^2)^2Pb + Pb(C^2H^3O^2)(CHO^2) + 2H^2O$, erhalten, das dem-

---

1) C.Bl. **11**, 372 aus Med. C.Bl. **18**, 280.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 171.
3) Compt. rend. **90**, 156.
4) Berl. Ber. **13**, 1312.
5) Berl. Ber. **13**, 1645.

nach auf 3 Moleküle essigsauren Bleis nur ein Molekül ameisensaures Salz enthält. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Da sich das Salz immer bildet, wenn die betreffenden Bleisalze zusammengebracht werden, so ist die häufig empfohlene Trennung der Bleisalze beider Säuren durch Alkohol nicht ausführbar, weil in Folge der Schwerlöslichkeit des entstandenen Doppelsalzes der Rückstand auch nach wiederholtem Ausziehen mit Alkohol noch Essigsäure enthält. P. hat bei dieser Gelegenheit gefunden, dass die Angabe, Bleizucker löse sich in seinem achtfachen Gewichte starken Alkohols unrichtig ist: derselbe bedarf 15—16 Thle. 80procentigen Weingeists von 19° C. Das beim Behandeln von Bleizucker mit absolutem Alkohol entstehende Salz, das von Payen [1]) als wasserfreies neutrales Bleiacetat beschrieben wurde, ist nach P.l. ein basisches Salz von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^2Pb + Pb(C^2H^3O^2)OH$. Es krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in perlmutterglänzenden, sechsseitigen Täfelchen, die in Wasser löslich sind, aber nicht unverändert daraus abgeschieden werden können.

Bei der Gährung in den Diffusionsapparaten der *Rübenzuckerfabriken* beobachte Millot [2]) das Auftreten der *Essigsäure-* und der *Buttersäuregährung* unter Entwicklung von Wasserstoff.

Die *fetten Säuren* vermögen, wie Ad. Lieben [3]) fand, mit *Chlorcalcium krystallinische Verbindungen* zu bilden. Näher untersucht hat L. diejenigen der Buttersäure, deren es drei gibt. Durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure erhält man $CaCl^2 + 2C^4H^8O^2 + 2H^2O$. Die zweite scheidet sich in Form einer krystallinischen Efflorescenz ab, wenn Lösungen von Chlorcalcium in Buttersäure über Kalk und Schwefelsäure der Verdunstung überlassen werden; sie entspricht der Formel $CaCl^2 + Ca(C^4H^7O^2)^2 + 4C^4H^8O^2$. Die dritte, $CaCl^2 + C^4H^8O^2$, bildet sich aus der ersten durch längeres Stehen im Exsiccator. Sämmtliche Verbindungen sind ausnehmend hyroskopisch, was ihre Darstellung und Analyse sehr erschwert.

Ueber die *Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Fettsäurereihe* haben Carl Hell und Fr. Urech [4]) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht. Die Ergebnisse sind sowohl in tabellarischer Form zusammengestellt als auch graphisch durch Curven veranschaulicht. Bezüglich der namentlich theoretisch interessanten Schlüsse sei auf die Abhandlung verwiesen.

1) J. pr. Ch. [1] 18, 478.
2) Bull. soc. chim. 33, 1.
3) Wien. Anz. 1880, 251 ausführlich in Wien. Monatsh. 1, 919.
4) Berl. Ber. 13, 531.

Die Reaction des *Titanchlorids, Zinnchlorids und Antimonchlorids auf Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid* hat Armand Bertrand [1]) studirt. Nach vorläufigen Versuchen bilden sich mit Essigsäure unter Entwicklung von Salzsäure, mit Essigsäure-Anhydrid unter Bildung von Acetylchlorid gemischte Säureanhydride, Zinn-Essigsäure, Titan-Essigsäure- und Antimon-Essigsäure-Anhydrid, analog dem von Friedel und Ladenburg aus Siliciumchlorid und Eisessig erhaltenen Kiesel-Essigsäure-Anhydrid $SiO^2 \cdot 2(C^4H^6O^3)$. Auch aus Titanchlorid und Acetylchlorid wurde eine krystallinische Verbindung $C^2H^3OCl \cdot TiCl^4$ erhalten [2]).

Die Einwirkung von *Chlorzink auf Alkohole und Aceton* in hohen Temperaturen wurde bereits besprochen [3]). J. A. Le Bel und Wm. H. Greene [4]) geben eine Zusammenstellung dieser Versuche, die auch auf Aldehyd und Essigsäure ausgedehnt wurden. Es ergab Aldehyd: Aethylen, Propylen und wohl noch höhere Homologe; ferner Wasser, Crotonaldehyd und Paraldehyd. Essigsäure lieferte Kohlenoxyd und Kohlensäure nebst einer kleinen Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe; in kleiner Menge Aethylen und Propylen und in erheblicher Quantität Isobutylen (asymmetrisches Dimethyläthylen), sowie etwas normales Dimethyläthylen.

Von neuen *Lactonen* hat Rudolph Fittig [5]) dargestellt: Das Lacton der normalen Capronsäure, $C^6H^{10}O^2$, durch Kochen der aus Hydrosorbinsäure erhaltenen Bromcapronsäure mit Wasser, Sdp. 220°. Das Lacton der normalen Valeriansäure, $C^5H^8O^2$, erhielt er mit Messerschmidt durch Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproduktes der Allylessigsäure von Zeidler mit Wasser; es siedet bei 206—207°. Ein drittes, bis jetzt nicht näher untersuchtes Lacton mit sieben Kohlenstoffatomen erhielt Amthor durch trockene Destillation der Terpenylsäure; es siedet bei 203—204°. Alle diese Lactone sind farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten, die constant und ohne Zersetzung sieden und sich leicht in Wasser lösen. Ihre Lösungen zersetzen auch bei Siedhitze die kohlensauren Salze nicht oder sehr langsam. Durch längeres Kochen mit stark basischen Hydroxyden liefern sie Salze der entsprechenden Oxysäuren, welche äusserst leicht wieder in Lactone und Wasser zerfallen.

Nach einer kurzen Mittheilung hat Etard [6]) durch Einwirkung

---

1) Monit. scient. [3] **10**, 477; Bull. soc. chim. **33**, 252.
2) Bull. soc. chim. **33**, 449.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 133, 134, 151, 186; 1879, 136.
4) Am. Ch. J. **2**, 20.
5) Berl. Ber. **13**, 955.
6) Bull. soc. chim. **33**, 498.

von Chlorchromsäure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe eine Anzahl von *Aldehyden* dargestellt.

Die Producte, welche bei der *Bereitung der Ketone* durch trockene Destillation der Kalksalze entstehen sind bekanntlich keineswegs so einfach, als die Formel erwarten lässt. G. A. Barbaglia und P. Gucci[1]) haben dieselben für das isobuttersaure Calcium untersucht und gefunden, das ausser dem Diisopropylketon noch Isobutylaldehyd, Isobuttersäure, Methylpseudobutylketon, Wasser und ein Körper der empirischen Formel $C^7H^{12}O$ entstanden.

Die Frage der *Oxydation der Ketone* will M. Goldstein[2]) eingehend prüfen. Indem er den Vorgang analog der Oxydation der Aldehyde R_COH + O = R_COOH auffasst, muss er als Oxydationsproduct der Ketone zunächst einen Ester erwarten R_CO_R + O = R_COOR. Da das Auftreten eines solchen bisher nicht nachgewiesen werden konnte, so nimmt er einen Zerfall des letzteren in folgendem Sinne an: R_COOR + H^2O = R_COOH + ROH. Dieser entstehende Alkohol würde zu einer zweiten Säure oxydirt werden, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Aehnlich lässt sich die Oxydation der Ketone mit secundärem Alkoholradikal erklären. Um einen directen Beweis für seine Anschauung zu gewinnen, versuchte G. durch Reduction zusammengesetzter Aether zu Ketonen zu gelangen, indem er auf diese Weise die Reaction umdrehte. Während der Versuch mit Aethylacetat resultatlos war, glaubt G. aus Phenylbenzoat unter Einwirkung von HCl und Zn wirklich Diphenylketon (Schmp. 47—48°) erhalten zu haben.

FETTSÄUREN.

Mit Hülfe einer aus dem Verfahren von Dumas, V. Meyer und Bunsen's thermostatischer Methode combinirten Dampfdichtebestimmungsmethode haben Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand[3]) die *Dampfdichten der wasserfreien und wasserhaltigen Ameisensäure und Essigsäure ermittelt.* Der Wassergehalt, der den Siedepunkt der Ameisensäure steigert und den der Essigsäure erniedrigt, vermindert bei beiden Säurehydraten die Dampfdichte. Die näheren Angaben sind tabellarisch zusammengestellt, weitere Schlüsse werden folgen.

Ameisensäure aus Chlorkohlensäure (A. Geuther) s. pag. 126.

---

1) Berl. Ber. 13, 1572.
2) C.Bl. 11, 740 aus Z. rusk. chim. obzč 12, 204.
3) Berl. Ber. 13, 1191.

Die schon 1855 von Berthelot [1]) ausgeführte *Synthese der Ameisensäure* aus Kohlenoxyd und feuchtem Aetzkali haben V. Merz und J. Tibiriçá [2]) dahin abgeändert, dass sie Natron- oder Kalikalk in möglichst porösem Zustande anwenden und das feuchte Kohlenoxyd darüber hinstreichen lassen. Der Natronkalk wird in halbkreisförmigen Röhren im Oelbade etwa auf 220° erhitzt, beim Kalikalk ist die Temperatur etwas niedriger zu halten (etwa 200°). Beim Erhitzen über 220° wird das entstandene Formiat unter Bildung von Carbonat und Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Die Methode erscheint durch ihre Einfachheit zur Darstellung der Ameisensäure im Grossen geeignet. Zu dieser Mittheilung bemerkt A. Geuther [3]), dass er auf die Bildung von Ameisensäure unter diesen Bedingungen schon hingewiesen habe [4]) und dass namentlich die von M. und T. jetzt in Untersuchung genommene Einwirkung von CO auf Natriumphenylat, Natriumäthylat und auf Alkylene bei Gegenwart von Aetzalkalien von ihm in Gemeinschaft mit O. Fröhlich und A. Loos bereits studirt sei. Dem gegenüber weist V. Merz [5]) zur Wahrung seiner Priorität bezüglich der Ameisensäurebildung aus Natronkalk und CO auf eine vorläufige Mittheilung aus dem Jahre 1877 hin [6]).

Anlässlich dieser Mittheilungen erinnert O. Loew [7]) an eine von ihm 1864 ausgeführte Synthese, die nach seiner Ansicht zur fabrikmässigen Darstellung der Säure sich eignen dürfte. Durch Erhitzen von Kohlenbisulfid und Wasser mit Eisenfeile im Rohre auf 100° erhält er ein Gemenge von Schwefeleisen, ameisensaurem Eisenoxydul, Kohlendioxyd und, als Nebenprodukt, vielleicht Trithiomethylen.

Der Spiritus formicarum enthält nach F. Gerhard [8]) thatsächlich höchstens 1 % Ameisensäure, während H. Hager den Säuregehalt zu 10 % angibt. Beim Versetzen mit Bleiessig fällt nur etwa die Hälfte der Säure als Bleisalz heraus, während der Rest, etwa 0,4 Procent Säure entsprechend, gelöst bleibt.

Ueber die physiologische Wirkung des Natriumformiates berichtet Arloing [9]). Die Wirkung ist im Wesentlichen eine die Herzthätigkeit verlangsamende und die Capillargefässe, namentlich

---

1) Ann. Ch. **97**, 125.
2) Berl. Ber. **13**, 23; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 176.
3) Berl. Ber. **13**, 323.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 157.
5) Berl. Ber. **13**, 594.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 176.
7) Berl. Ber. **13**, 324.
8) Arch. Pharm. [3] **17**, 207.
9) Arch. Pharm. [3] **16**, 470.

der Lungen, erweiternde. In grosser Dosis, 1 gr auf 1 Kilo des Lebendgewichts eines Thieres, wirkt es giftig.

Die patentirte Darstellung einer starken *Essigsäure* durch Destillation der verdünnten in Apparaten nach dem Princip der Alkoholdestillationen wird besprochen [1]).

Zur Prüfung des Eisessigs auf seine Stärke und seine Verunreinigungen benützt Bardy [2]) statt des Citronenöls das billigere Terpentinöl. Ein Eisessig von 97—98 Proc. muss sein acht- bis zehnfaches Volum Terpentinöl lösen; nach B. soll, indem man letzteres solange zusetzt, bis ein weiter zugesetzter Tropfen nicht mehr gelöst wird, eine Titrirung der Essigsäure möglich sein. Eine Verunreinigung mit Ameisensäure zeigt sich beim Kochen mit Silberlösung durch Schwärzung, ein Gehalt an Furfurol durch carmoisinrothe, schnell vorübergehende Färbung beim Zusatz von Anilin.

Verdünnte Essigsäure von 38,94 pCt. Gehalt löst nach Armand Bertrand [3]) $^1/_{2703,05}$ ihres Gewichts an Bleiarsenat und $^1/_{782,90}$ an Bleiphosphat.

Die Fabrikation von Essig nach dem Pasteur'schen Verfahren durch Aussäen von Mycoderma aceti hat Emanuel Wurm [4]) mit Erfolg für die Praxis in Anwendung gebracht, obgleich deren Werth hierfür neuerdings in Zweifel gezogen wurde. Der Aufsatz hat lediglich technisches Interesse.

Nach F. Garcin [5]) lassen sich bedeutende Verluste, welche bei dem deutschen Verfahren der Essigfabrikation entstehen, durch Anwendung der Pasteur'schen Methode sehr bedeutend reduciren.

Eine einfache Prüfungsmethode für Essig auf einen Gehalt an freien Mineralsäuren gibt H. Hager [6]). 20 gr des Essigs werden mit 4 cc Ammoniumhydrat, bez. 20 cc Essigsprit mit 5—6 cc, versetzt und in einer tarirten Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft. Bei Gegenwart fremder Säuren, auch von Weinsäure bleibt ein krystallinischer Rückstand, der gewogen wird; reiner Essig hinterlässt kaum eine Spur eines bräunlichen Anflugs. Ein Gehalt des Essigs an Kochsalz wird sich durch Hinterlassen eines feuerbeständigen Rückstands ergeben. Die Methode scheint übrigens nur für den Schnellessig anwendbar zu sein.

Essigsaure- weinsaure Thonerde, erhalten durch Eindampfen essigsaurer Thonerde in Lösung mit soviel Weinsäure, dass der

1) Monit. scient. [3] **10**, 1341.
2) Pharm. Z. Russl. **19**, 53.
3) Monit. scient. [3] **10**, 477.
4) Dingl. pol. J. **235**, 225.
5) Compt. rend. **91**, 530.
6) C.Bl. **11**, 43 aus Pharm. Centralhalle **20**, 449.

Rückstand sich klar löst, wird als antiseptisches Mittel empfohlen (J. Athenstädt [1])). Bei Anwendung von Milchsäure- oder Citronensäure-Lösung an Stelle der Weinsäure erhält man essigsaure- milchsaure und essigsaure- citronensaure Thonerde, die beide leicht löslich sind und ebenfalls stark antiseptische Wirkung haben. Auf 5 Theile zweidrittel-essigsaurer Thonerde bedarf man 4 Theile Milchsäure (spec. Gew. 1,20) oder 2½ Theile Citronensäure zur völligen Lösung.

Zur Darstellung des Essigäthers hat J. A. Pabst [2]) ein continuirliches Verfahren ausgesonnen. In eine Retorte wird ein erkaltetes Gemisch von 50 cc Schwefelsäure und 50 cc Alkohol gegeben, auf 140° erhitzt und durch ein mit Hahn versehenes Rohr ein Gemisch von gleichen Aequivalenten Alkohol und Eisessig (1 Liter Alkohol von 96° und 1 Liter Essigsäure von 93 %) langsam zugegeben. Es geht ein Destillat über, welches fast regelmässig 85 % Essigäther enthält. Dieses wird mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation von geringen Mengen von Aethyloxyd befreit. Die Ausbeute betrug 90 % der theoretischen. Die Löslichkeit des Aethylacetats in concentrirter Chlorcalciumlösung wächst mit dem Gehalte an Alkohol: der reine Ester ist darin unlöslich. Auf dieselbe Weise lässt sich der Essigsäuremethylester erhalten, während bei der Darstellung des Amylesters nach diesem Verfahren schweflige Säure und übelriechende Nebenproducte auftreten.

Zur Prüfung des Essigäthers auf einen Gehalt an freien Säuren schlägt Bouvier [3]) folgendes Verfahren vor: 3—4 Gramm Bleiglätte werden mit etwa 22—25 Gr. Essigäther übergossen und unter öfterm Umschütteln einen Tag lang damit in Berührung gelassen. Es bildet sich bei Anwesenheit von freier Essigsäure über der Glätte eine weisse Lage von Bleiacetat. Durch Ermittlung der Gewichtszunahme der Glätte lässt sich das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung verwenden.

Durch Erhitzen von Aethylacetat mit Kalk auf 250—280° im zugeschmolzenen Rohre hat Lubavine [4]) vorwiegend Buttersäure erhalten. L. denkt sich die Reaction in zwei Phasen verlaufend, in deren erster ein Acetat und ein Aethylat gebildet würde, welche dann wechselseitig auf einander einwirken und zusammentreten:

1) Dingl. pol. J. **237**, 172; Pharm. Z. Russl. **19**, 563.

2) Bull. soc. chim. **38**, 350; Pharm. Z. Russl. **19**, 308.

3) Pharm. Z. Russl. **19**, 562 aus Pharm. Ztg. **25**, 477.

4) Bull. soc. chim. **34**, 679.

$2C^2H^3O^2(C^2H^5) + 2CaO = (C^2H^3O^2)^2Ca + (C^2H^5O)^2Ca;$
$(C^2H^3O^2)^2Ca + (C^2H^5O)^2Ca = (C^4H^7O^2)^2Ca + Ca(OH)^2.$

Salze der substituirten Essigsäure mit Uran und Natrium haben F. W. Clarke und Mary E. Owens [1]) dargestellt. Monochloressigsaures Natrium-Uran, $NaC^2H^2ClO^2 + 2(UO \cdot C^2H^2ClO^2).2H^2O$, grosse, schwefelgelbe Prismen vom spec. Gew. 2,748 bei 14°. Das Dichloracetat und Monobromacetat sind wasserfreie, gelbe, kleine Krystalle, das Salz der Trichloressigsäure war nicht rein zu erhalten.

Bekanntlich hat Winogradoff [2]) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetylbromid das Methylisopropylcarbinol erhalten, während Kaschirsky [3]) durch die Behandlung der Bromanhydride der bromsubstituirten höhern Homologen der Essigsäure mit demselben Zinkalkyl tertiäre Alkohole erhielt. Zur weitern Aufklärung dieser Reaction unternahm J. Bogomolez [4]) das Studium der Einwirkung von Zinkmethyl auf die verschiedenen Chlorsubstitute des Acetylchlorürs. Die Einwirkung wurde durch Erwärmen eingeleitet und dann das Gemisch sich selbst überlassen. Das Reaktionsproduct wurde mit Wasser zersetzt. Ein Gemisch von 3 Mol. Zinkmethyl mit 1 Mol. Monochloracetylchlorür (Sdp. 105—107°) lieferte, analog der Bromverbindung, Methylisopropylcarbinol; 1 Mol. Dichloracetylchlorür (Sdp. 108°) mit 4 Mol. Zinkmethyl dagegen Dimethylisopropylcarbinol und Trichloracetylchlorür (Sdp. 116—118°) mit 5 Mol. Zinkmethyl gab Pentamethyläthol. Es scheint zunächst ein Additionsproduct des gechlorten Säurechlorids mit Zinkmethyl gebildet zu werden, dann erfolgt die Ersetzung der Halogenatome in der Methylgruppe durch Methyl und erst am Ende der Reaction vollzieht sich die Substitution des Halogens der Carbonylgruppe. In wie fern die Natur der substituirenden Haloide auf den Charakter und Verlauf dieser Reaction von Einfluss ist, will B. durch weitere Untersuchungen feststellen, sowie auch durch unvollständige Vertretung der Halogenatome Zwischenproducte darstellen, deren Untersuchung den Gang der Reaction aufklären dürfte. Auf die Erklärung des Auftretens von Aceton, wie es Winogradoff bei der Einwirkung des $Zn(CH^3)^2$ auf Bromacetylbromür unter den Nebenproducten erhielt, sei verwiesen.

Aluminiumchlorid reagirt auf Acetylchlorid nach der Gleichung: $Al^2Cl^6 + 4C^2H^3OCl = 4HCl + 2AlCl^3 \cdot C^4H^4O^2$. Das feste Product

1) Am. Chem. Journ. 2, 331.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 157.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 140.
4) Berl. Ber. 18, 2393; Bull. soc. chim. 34, 330.

der bei 30—40° sich vollziehenden Einwirkung zersetzt sich mit Wasser unter Acetonbildung und Entwicklung von CO^2 (Winogradoff[1]). Diese Versuche sollen auf andere Säurechloride ausgedehnt und das Verhalten verschiedener Alkohole zu dem entstehenden Product untersucht werden.

Aus der *α-Bibrompropionsäure* erhielt S. Tanatar[2]) durch Kochen der Säure mit der dreifachen zu Neutralisation erforderlichen Menge von starker wässriger Kalilauge am aufsteigenden Kühler und allmäliges Zufügen von 2 Aeq. Cyankalium auf 1 Aeq. Säure ein Gemenge von Maleïnsäure und Aepfelsäure. Die durch Aether ausgezogenen Säuren müssen durch Thierkohle und Bleiessig entfärbt werden. Die erhaltene Aepfelsäure ähnelte in ihrem Verhalten am meisten der von Schmöger aus der Isobernsteinsäure erhaltenen Isoäpfelsäure.

Tribrompropionsäure aus α-Monobromacrylsäure (Michael und Norton) s. Acrylsäure.

Ueber die von Victor Meyer und Jul. Züblin[3]) dargestellte *α-Nitrosopropionsäure* theilt H. Gutknecht[4]) Näheres mit. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen, perlmutterglänzenden Blättern. Das nicht eben leicht lösliche Bariumsalz wird in stark glänzenden, prismatischen Körnern wasserfrei erhalten. Das blaugrüne Kupfersalz ist basisch und wasserhaltig. Die Reduction der α-Nitrosopropionsäure durch nascirenden Wasserstoff liefert, wie zu erwarten war, Alanin, während Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in letzter Linie Aethylnitrolsäure ergab.

Isopropylessigsäure s. Malonsäureester.

Aethylmethylessigsäure s. Malonsäureester.

In der Erwartung, zu einem *Buttersäureäthylester* zu gelangen, liessen L. Aronstein und J. M. A. Kramps[5]) gleiche Moleküle Jodessigsäureäthylester und Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre bei 230° auf einander einwirken. Die Reaction verlief jedoch in einem andern Sinne, indem als Hauptproduct bei 81—82° siedendes Aethylenjodid erhalten wurde, neben Essigsäure. Wenn die Temperatur 200° nicht überstieg, so war als intermediäres Product Essigsäureäthylester nachzuweisen, der durch weitere Einwirkung von HJ in Essigsäure und Aethyljodid zerfallen musste. Auch Jodäthyl allein

---

1) Bull. soc. chim. 34, 325; Berl. Ber. 13, 2388 (Ausz.).
2) Berl. Ber. 18, 159.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 178.
4) Berl. Ber. 13, 1117.
5) Berl. Ber. 13, 489.

erhitzt lieferte neben Aethan und Jodwasserstoff eine kleine Menge Aethylenjodid.

Zur Prüfung der käuflichen *Valeriansäure* auf Buttersäure empfiehlt Hager [1]) die Reaction mittelst Kupferacetat. Ferner müssen 2,0 Gr. der Säure mit 3,0 Gr. Aetzammonflüssigkeit und 150,0 Ccm. kaltem Wasser gemischt eine klar bleibende Mischung geben.

Heptylessigsäure s. Heptan.

Ueber Derivate der *Myristinsäure* berichtet F. Masino [2]). Angeregt wurde die Untersuchung zunächst durch den abnormen Schmp. 31°, der nach Playfair überall für Myristin angegeben wird. Das Myristin wurde aus gepulverten Muscatnüssen mittelst Aether ausgezogen; es wurde in blendend weissen Blättern erhalten, die bei 55° schmolzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wurde Myristamid, $C^{14}H^{27}O_NH^2$, in glänzenden, weissen, bei 102° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslichen Schuppen erhalten. Myristanilid, $C^{14}H^{27}O_NH_C^6H^5$, durch Einwirkung von Anilin auf Myristinsäure erhalten, bildet lange, dünne, farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 84° schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform sehr löslich sind. Einwirkung von Chlor auf geschmolzene Myristinsäure im Sonnenlichte gab ein Product, das nach der Aetherification und Verseifung mittelst Baryt eine bei 12° schmelzende, ölige Säure, die Myristolsäure, $C^{14}H^{24}O^2$, lieferte die homolog mit der Stearolsäure ist. Brom lieferte eine Verbindung $C^{14}H^{24}Br^4O^2$, die durch HBr-Abspaltung in $C^{14}H^{22}Br^2O^2$ überging und durch nascirenden Wasserstoff wieder in Myristolsäure übergeführt wurde. Die Reindarstellung dieser Säure und ihrer Derivate ist nicht völlig gelungen.

Dioctylessigsäure (Stearinsäure) s. Malonsäureester.

Isostearinsäure s. Acetessigester.

Aus dem Buchenholztheerparaffin schied Carl Hell [3]) eine Fettsäure $C^{24}H^{48}O^2$ ab, die er wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Cerotinsäure des Wachses *Lignocerinsäure* nennt. Er untersuchte dieselbe in Gemeinschaft mit O. Hermanns [4]) näher. Dieselbe scheidet sich beim Behandeln des Buchenholztheer-Paraffins mit 90%igem Alkohol in der Siedhitze aus der alkoholischen Lösung in voluminösen, krystallinischen Flocken ab. Dieselben enthalten

---

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 116 aus Pharm. Centralhalle **21**,

2) Gaz. ch. it. **10**, 72; Ann. Ch. **202**, 172.

3) Berl. Ber. **13**, 1709.

4) Berl. Ber. **13**, 1713.

noch einen höhern Alkohol der Fettreihe. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther und Ausfällen mittelst alkoholischen Kupferacetats wird die Säure vom Alkohol getrennt; die Trennung von den hartnäckig anhaftenden, färbenden Bestandtheilen gelingt am besten, wenn man die Säure in den Aethyl-, oder noch besser in den Methylester überführt. Dies geschieht in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der rohen Säure in dem betr. Alkohol. Der aus der Lösung in Petroleumäther abgeschiedene Ester, sowie die aus demselben erhaltene Säure sind immer noch schwach gelb gefärbt. Ganz farblose Säure erhält man nur durch Destillation der Ester, von denen der Aethylester unter 15—20 mm Druck bei 305—310°, der Methylester aber auch bei normalem Druck unzersetzt übergeht. Der Aethylester zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck zum grösseren Theile; als Zersetzungsproducte ergaben sich, neben einem Keton und einem dem Reichenbach'schen Paraffin entsprechenden Kohlenwasserstoff, namentlich Kohlensäure, Aethylen und die freie Säure. Dieser Zerfall der höhern Fettsäureäthylester in Aethylen und Säure scheint eine denselben ganz allgemein zukommende Eigenschaft zu sein. Die reine Säure bildet eine farblose, blätterig krystallinische Masse vom Schmp. 80—80,5°. Aus Alkohol krystallisirt sie in verfilzten Nädelchen, aus Petroleumäther in dichten, körnigen Krystallen. In warmem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform ist die Säure ebenfalls löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus. Die wenig charakteristischen Salze sind in heissem Alkohol unlöslich, löslich dagegen in siedendem Benzol, aus dem sie sich beim Erkalten gallertartig abscheiden. Dargestellt wurden die Salze K, Na, Cu und Ag. Der Aethylester schmilzt bei 55°, der Methylester bei 56,5—57°. Das Chlorid $C^{24}H^{47}OCl$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure erhalten, stellt eine rauchende, schwach gelblich gefärbte, blätterige Krystallmasse dar, die bei 48—50° schmilzt, in Aether und Ligroin sehr leicht löslich ist und mit Ammoniak ein Amid liefert.

Durch trockene Destillation der Braunkohlen wurde eine *Geocerinsäure*, $C^{26}H^{52}O^{2}$, genannte Verbindung erhalten, die noch nicht näher untersucht ist.

ALDEHYDE DER FETTSÄUREN.

Zur Darstellung von *Methylaldehyd* empfiehlt Arthur Michael[1]) nachstehendes Verfahren: Durch Einleiten eines trockenen Chlorstroms in 500 gr gut gekühlten Methylacetats und Aufsammeln der Fraction 100—120° des Productes wird Monochlormethylacetat erhalten; der unter 100° übergehende Theil wird von Neuem mit Chlor behandelt und so wiederum eine Quantität des Substitutionsproducts gewonnen. 110 gr dieses Monochlormethylacetates werden in einer starken, verschlossenen Flasche mit 55 gr Wasser $\frac{1}{2}$—1 Stunde auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Flasche wird hierauf mit einer concentrirten Lösung von Natriumhydrat genau neutralisirt, wozu etwa 73 gr erforderlich sind. Die Flüssigkeit wird schliesslich im Oelbade von dem essigsauren Natrium und Chlornatrium abdestillirt. Es wurden 140—150 gr einer 16—18procentigen, wässrigen Lösung von Methylaldehyd erhalten. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $CH^2Cl_COOCH^3 + H^2O = CH^2O + C^2H^4O^2 + HCl$. Die Ausbeute beträgt 81 Proc. der theoretischen. Durch Verdunsten im Vacuum lässt sich die Lösung bis zu einem Gehalt von 40 % eindunsten, dann beginnt die Bildung von Trioxymethylen.

Aus dem *Aldehydharze* erhielt G. L. Ciamician[2]) mittelst Zinkstaub 30—40 % eines Gemisches von Aethylbenzol, Meta- und Paraäthyltoluol und Methylnaphthalin. Schmelzen mit Aetzkali liefert die gleichen Producte, während die Oxydation mit Salpetersäure α-Oxyisophtalsäure, Oxytoluylsäure und wenig Metaxylenol liefert. Aus der Natur dieser Umwandlungsproducte schliesst C. auf das Vorhandensein eines dem aromatischen ähnlichen Kohlenstoffkerns im Aldehydharz und auf Verwandtschaft desselben zu den Terpenharzen.

Die Ursache der Umwandlung des flüssigen wasserfreien *Chlorals* in das feste Metachloral, $C^2HCl^3O_C^2HCl^3O$, ist nach H. Byasson[3]) in dem Gehalte des Chlorals an Schwefelsäure zu suchen. Entzieht man die letzte Spur Schwefelsäure dem Chloral durch Schütteln mit einem Procent seines Gewichts an Aetzbaryt, so erhält es sich während mehrerer Jahre, vielleicht auch länger, flüssig. Controlversuche bestätigten diese Annahme; eine mit einer Spur Schwefelsäure versetzte Probe war nach zwei Monaten im Lichte nahezu vollständig in Metachloral verwandelt. Die Wirkung der

1) Amer. Chem. Jour. 1, 418.
2) Wien. Anz. 1880, 46; Wien. Monatsh. 1880, 1, 193.
3) Compt. rend. 91, 1071.

Schwefelsäure kann man nach B. so auffassen, dass zunächst eine intermediäre Verbindung von Schwefelsäure und Chloral gebildet wird, die dann durch ein zweites Molekül Chloral unter Bildung von Metachloral zerlegt wird, wodurch die Schwefelsäure disponibel wird und die Reaction sich wiederholen kann.

Ad. Wurtz [1]) antwortet auf die Bemerkungen St. Claire Deville's und Berthelot's über Chloralhydrat.

Eine Zusammenstellung verschiedener Versuche über das Verhalten des Chloralhydrats beim Verdampfen gibt H. Grosheintz [2]).

Zur Erkennung von Chloralhydrat ist, wie Ag. Belohoubek [3]) mittheilt, von Frank Ogston eine Reaction aufgefunden worden. Erhitzt man nämlich eine Chloralhydrat enthaltende Lösung mit gelbem Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit je nach ihrem Gehalte orangeroth bis braun, während ein rother Niederschlag ausfällt und ein sehr unangenehm riechendes Gas entweicht. 0,01 gr Chloral geben in 6 Stunden die volle Reaction, 0,001 gr zeigen nach 12 Stunden eine orangegelbe Farbe ohne Geruch und Niederschlag, während 0,0001 gr nicht mehr deutlich nachweisbar sind. Aehnlich verhält sich das Crotonchloral.

Die von C. Jehn angegebene Rothfärbung des Pfeffermünzöls durch Chloralhydrat kann Dunin von Wasowicz [4]) nicht bestätigen. Es wurden mit sieben Sorten von Pfeffermünzöl negative Resultate erhalten, während ein salzsäurehaltiges Chloralhydrat in drei Fällen mit diesen Oelen eine Rothfärbung zeigte. Mit Anisöl wurde durch säurehaltiges Chloralhydrat eine violette Färbung erhalten.

Mischt man Chloralhydrat mit festem Kampher, so entsteht, nach P. Cazeneuve und Imbert [5]), unter Temperaturerniedrigung eine farblose, klebrige Flüssigkeit von stechendem Geschmack und einem an die Componenten erinnernden Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Chloroform und Aether und zeigt bei 19° ein Rotationsvermögen von + 44°. Wasser zersetzt unter Abscheidung von Chloralhydrat; in Chloralhydratlösung ist dagegen die Verbindung unzersetzt löslich, ähnlich verhält sich Alkohol. Die bedeutende Verminderung des Rotationsvermögens, welche der Campher in dieser Form erleidet, macht es wahrscheinlich, dass hier eine durch Molekularaddition entstandene Verbindung vorliegt.

---

1) Compt. rend. **90**, 118.
2) Bull. soc. chim. **33**, 356.
3) C.Bl. **11**, 431 aus Pol. Notizbl. **35**, 122; Pharm. Z. Russl. **19**, 77.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 136.
5) Bull. soc. chim. **34**, 209.

β-*Chlorpropionaldehyd* aus Acroleïn und Salzsäure (Krestownikoff[1]).

β-*Chlorbuttersäure-Aldehyd* aus Crotonaldehyd und Salzsäure (Karetnikoff[2]).

Isobutylaldehyd (Andreas Lipp[3]).

Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd hatte F. Urech[4]) ein zähflüssiges Condensationsproduct erhalten. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Verlaufs dieser Reaction benützte er[5]) die Volumverminderung, welche bei diesem Vorgang eintritt und welche für 1 gr bei 20° = 0,226 cc beträgt. Durch Ablesung der Höhe der Flüssigkeitssäule in engem Rohre wurde beobachtet, dass nach 7 Stunden die Reaction unter Erwärmung von 20° auf 40° eintrat und innerhalb 20 Minuten verlief. Die Dampfdichtebestimmung[6]), nach Hofmann im (unreinen) Anilindampfe bei 193° und mit vergrössertem Vacuum ausgeführt, ergab vorläufig Zahlen, welche für $C^8H^{14}O$ sprechen, während die analytischen Ergebnisse mehr auf $C^{12}H^{22}O^2$ hinweisen.

Für die Dampfdichte des *Butylchloralhydrats* fanden R. Engel und Moitessier[7]) bei 160° den Werth 3,328 (nach der Hofmann'schen Methode im Dampfe von Terpentinöl bestimmt). Nach der Abkühlung bildete sich das Butylchloralhydrat wieder, während Krämer und Pinner einen Zerfall in Wasser, Kohlenoxyd, Salzsäure und Dichlorallylen angenommen hatten. Als weitere Beweise für das Stattfinden einer Dissociation führen E. und M. an, dass der Siedepunkt erst bei 165°, dem Siedepunkt des Butylchlorals, stationär wird, dass bei der Destillation des Hydrats mit Chloroform eine Trennung von Wasser und Chloral gelingt, dass beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Trennung in zwei Schichten, deren obere das wasserfreie Chloral ist, eintritt u. a. m., namentlich aber ist für sie der Beweis für die Dissociation dadurch erbracht, dass das Chloralhydrat dem von ihnen aufgestellten Satze entspricht: Die Dissociation eines Körpers, dessen beide Bestandtheile flüchtig sind, findet nicht mehr statt in Gegenwart des Dampfes eines der Componenten bei einem Druck, welcher grösser ist als die Dissociationstension der Verbindung. So konnte in einer Atmo-

---

1) Bull. soc. chim. **33**, 535; bereits bespr. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 180.
2) Bull. soc. chim. **33**, 536; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 181.
3) Ann. Ch. **205**, 1.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 181.
5) Berl. Ber. **13**, 483.
6) Berl. Ber. **13**, 590.
7) Compt. rend. **90**, 1075.

sphäre von Wasserdampf das Butylchloralhydrat im Barometerrohre auf 100° erhitzt werden, ohne dass Dissociation eintrat.

Durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in ein sehr stark abgekühltes (— 20 bis — 40°) Gemisch von Aldehyd und absolutem Alkohol erhielten R. Engel und de Girard [1]) eine erhebliche Menge von *Acetal*. Der Phosphorwasserstoff spielt hierbei eine wesentliche Rolle; zur weitern Feststellung der Reaction werden die Versuche fortgesetzt.

Propyl- und *Isobutylacetal* erhielt ferner J. de Girard [2]) durch Einleiten von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in ein Gemisch der betr. Alkohole mit Aldehyd. Propylacetal hat das spec. Gew. 0,825 bei 22,5° und den Sdp. 146—148°; Isobutylacetal siedet bei 168—170° und hat das spec. Gew. 0,816 bei 22°. Das Verhalten beider ist das des gewöhnlichen Acetals.

Flüssigen *Sulfovaleraldehyd*, $C^5H^{10}S$, erhielt G. A. Barbaglia [3]) durch Erhitzen von 10 Theilen Schwefel mit 25 Theilen Valeraldehyd im zugeschmolzenen Rohre auf 250° während zehn Stunden. Die rothe Flüssigkeit lieferte bei der Reinigung durch Aetzbaryt eine wasserhelle, äusserst widerlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 114—115°. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Die Umsetzung ging nachweisbar nach der Formel vor sich: $4 C^5H^{10}O + S^2 = 2C^5H^{10}S + 2C^5H^{10}O^2$. Der von Schröder dargestellte Valeraldehyd ist bekanntlich eine asbestähnliche Krystallmasse vom Schmp. 69°.

Ueber *Aldehyde höherer Homologen der Fettsäurereihe* macht F. Krafft [4]) Mittheilung. Ein Gemenge von laurinsaurem mit ameisensaurem Baryt- oder Kalksalz (2:3) lieferte bei der trockenen Destillation im luftverdünnten Raume den Laurinaldehyd, $C^{12}H^{24}O$, nach entsprechender Reinigung, als blendend weisse, fast geruchlose Masse oder glänzende Krystallblättchen, die bei 44,5° schmelzen und unter 22 Mm. Druck bei 142—143° sieden. Entsprechend wurde der Myristinaldehyd, $C^{14}H^{28}O$, vom Schmp. 52,5° und bei 168—169° (bei 22 Mm. Druck) siedend erhalten. Der analog dargestellte Palmitinaldehyd, $C^{16}H^{32}O$, stellt perlmutterglänzende, bei 58,5° schmelzende und bei 192—193° (22 Mm.) siedende Blätter dar. Der Stearinaldehyd, $C^{18}H^{36}O$, krystallisirt aus Aether in bläulich schillernden, prächtigen Krystallblättern, die bei 63,5° schmelzen.

---

1) Compt. rend. 90, 692; Bull. soc. chim. 33, 457.
2) Compt. rend. 91, 629.
3) Berl. Ber. 13, 1574.
4) Berl. Ber. 13, 1413.

Bei 22 Mm. Druck destillirt dieser Aldehyd bei 212—213°, unter 100 Mm. bei 259—261°. K. macht auf Regelmässigkeiten aufmerksam, welche sich in den Schmelzpunkten und Siedepunkten dieser Aldehyde und der zugehörigen Säuren zeigen.

KETONE.

*Aceton*bestimmung im Holzgeist s. pag. 134.

Aus *Monobromaceton* und Silberoxyd erhielten A. Emmerling und Richard Wagner [1]) schon früher einen Körper $CH^3_CO_CH^2OH$, den sie Acetol nannten. Weitere angestellte Versuche führten noch nicht zur Isolirung desselben; seine Eigenschaften, soweit sie sich nach denen der wässrigen Lösung beurtheilen lassen, sind im Wesentlichen: angenehmer Geruch und süsslicher »Nussgeschmack«; es siedet über 100°; das spec. Gew. ist grösser als 1; seine Lösungen reduciren Kupfer-, Silber- und Wismuthsalze, das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ist 2,02 CuO auf 1 gr Acetol. Chromsäuremischung zerlegt in Essigsäure und Kohlensäure.

Zur Geschichte des symmetrischen β-*Dichloracetons* bemerkt J. von Hoermann [2]), dass schon vor Glutz und Fischer, welchen Kolbe die Priorität einräumt, Arbeiten hierüber erschienen seien. Die Angaben dieser Autoren über die Darstellung findet v. H. ungenau. Nach ihm verfährt man am besten so, dass man zu dem in einer geräumigen Retorte bis zu seinem Siedepunkt erhitzten Dichlorhydrin die nöthige Menge einer heissen, 15procentigen Lösung von Kaliumbichromat in 23 pCt. Schwefelsäure ziemlich rasch zufliessen lässt. Das Destillat wird mit Natriumbisulfit behandelt und die entstandene Verbindung durch verdünnte H^2SO^4 zersetzt. Das ölige Product erstarrt beim Abkühlen in Eis oder beim Einwerfen eines Krystalls zu langen Nadeln von furchtbar angreifendem Geruch; sie schmelzen bei 42,5—43° und sieden (723 Mm.) bei 168—169°. Als Nebenproducte treten Kohlendioxyd, Monochloressigsäure, Salzsäure und etwas Ameisensäure auf.

Chlortribromaceton aus Epichlorhydrin s. pag. 152.

Durch Einwirkung von Chlor auf *Diisopropylketon* erhielten G. A. Barbaglia und P. Gucci [3]) successive Monochlordiisopropylketon, $C^7H^{13}ClO$, eine kampherähnlich riechende, bei 141—142° siedende Flüssigkeit; ferner Dichlordiisopropylketon, eine terpentin-

1) Ann. Ch. **204**, 27.
2) Berl. Ber. **18**, 1706.
3) Berl. Ber. **18**, 1570.

ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 175—176° und endlich, durch Einwirkung von Chlor auf den Dampf des Ketons, Trichlordiisopropylketon, das einen zum Husten reizenden, durchdringenden Geruch zeigt und bei 228—229° siedet.

Methyloctylketon aus Heptylacetessigester s. Heptan.

UNGESÄTTIGTE SÄUREN.

Nach einer vorläufigen Mittheilung gedenkt Ossikoff [1]) die *Einwirkung von Wasserstoff* in saurer Lösung auf *haloïdsubstituirte* Säuren zu untersuchen. So wurde auf diesem Wege aus Bibrombernsteinsäure Fumarsäure gewonnen. Substituirte Maleïnsäuren sowie deren Ester sind ebenfalls schon in Angriff genommen.

In der Erwartung, die Reaction analog wie bei der *Elektrolyse der Salze* verlaufen zu sehen, liessen K. Birnbaum und Jul. Gaier [2]) Jod auf die Silbersalze zweibasischer Säuren einwirken. Untersucht wurden die Silbersalze von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure und Weinsäure. Die Reaction begann meist schon bei gelindem Erwärmen, theilweise sehr heftig. Es wurde Jodsilber gebildet, während der Säurerest in Anhydrid und Sauerstoff zerfiel. Der freiwerdende Sauerstoff oxydirte das Anhydrid, indem Anhydrosäuren oder, unter Zuziehung von Wasser, Säurehydrate entstanden. Oxalsäure wurde zu Kohlensäure, einige andere Säuren theilweise zu CO^2, CO und Wasser verbrannt. Quantitativ liess sich der Verlauf der Reaction bei der Fumarsäure verfolgen: 1) $(CH_COO)^2Ag^2 + 2J = 2AgJ + (CH_CO)^2O + O$; 2) $5(CHCO)^2O + 5O = 4(CHCO)^2O + 3CO^2 + CO + H^2O$. Die Reaction verläuft somit hier weit energischer als bei der Elektrolyse welche nur beim malonsauren Natrium ähnliche Producte lieferte.

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säuren will B. Vangel [3]) zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung machen. Die bisher gewonnenen Resultate sind folgende: Phosphorsäure und concentrirte Schwefelsäure zersetzen die einwerthigen Säuren nur schwierig, während die zweiwerthigen, einbasischen Säuren mit diesen Reagentien Kohlenoxyd oder Kohlensäure liefern. Die zweibasischen Säuren zerfallen nach dem Schema: $COOH_\overset{\|}{R}_COOH = \overset{\|}{R} + CO^2 + CO + H^2O$. Auch Weinsäure zersetzt sich mit

---

1) Berl. Ber. **18**, 2403.

2) Berl. Ber. **18**, 1270.

3) Berl. Ber. **18**, 355.

Phosphorsäure nach dieser Formel, während sie nach Dumas und Piria bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 3 Vol. CO auf 1 Vol. CO^2 liefern soll. Von dreibasischen Säuren wurde bisher nur die Citronensäure untersucht und zwar lieferte dieselbe mit Schwefelsäure und Phosphorsäure 2 Vol. CO^2 und 1 Vol. CO, während Dumas aus dieser Säure mit Schwefelsäure nur Kohlenoxyd erhalten hat. Für die dreiwerthigen Säuren würde mithin die Formel gelten: $\overset{III}{R}(COOH)^3 = \overset{III}{R}H + 2\,CO^2 + CO + H^2O$. Ob das hieraus von V. abgeleitete »Gesetz«, dass unter Einwirkung wasserentziehender Mittel die einbasischen Säuren Kohlensäure oder Kohlenoxyd, die zweibasischen beide Gase im Verhältniss 1:1, die dreibasischen ebenfalls beide Gase im Verhältniss von 2:1 liefern, zur Bestimmung der Basicität der Säuren dienen kann, müssen ausgedehntere Versuche noch erweisen.

Ueber Polymerisation des *Acrylsäuremethylesters* macht Georg W. A. Kahlbaum [1]) Mittheilung. Der polymerisirte Ester stellt eine gallertartige Masse dar, welche den scharfen Geruch des Esters kaum noch besitzt und in Wasser, Alkohol, Aether, unorganischen Säuren und Alkalien unlöslich ist. Er lässt sich unzersetzt weder schmelzen noch destilliren. Bei 100 mm Druck und etwa 190° wird ein flüssiges Polymeres als farbloses neutrales Oel von schwach aromatischem Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, erhalten. Das spec. Gew. des festen Körpers bei 20° ist = 1,222, des flüssigen = 1,123, während das des ursprünglichen Esters nur 0,960 beträgt. Die Bestimmung des Brechungsindex ergab wie beim spec. Gew. eine Zunahme, wie dies Brühl [2]) für Aldehyd und Paraldehyd gefunden hat. K. schliesst hieraus, dass auch hier Polymerisation und nicht etwa Isomerie vorliegt.

O. Wallach [3]) gibt eine Zusammenstellung seiner zum grossen Theil mit O. Bischof ausgeführten Untersuchungen [4]) über die *Dichloracrylsäure*, die abgebrochen wurden, um Collision mit Hill's Arbeiten zu vermeiden. Zur Ergänzung werden noch zwei neuere Beobachtungen mitgetheilt, nämlich dass dichloracrylsaures Barium beim Erhitzen mit Wasser allein auf 200° schon Chloracetylen abgibt, und dass die reine, bei 84° schmelzende β-Monochloracrylsäure weder beim Kochen, noch beim Erhitzen mit Aetzbaryt auf 125 bis 130° der Dichloracrylsäure analog zerlegt wird.

Zur Darstellung von *α-Bromacrylsäure* haben Arthur Michael

1) Berl. Ber. **18**, 2348.
2) Ann. Ch. **203**, 45.
3) Ann. Ch. **203**, 83.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 147; 186.

und Lewis M. Norton [1]) nachstehendes Verfahren als sehr zweckmässig erprobt: Je 20 Grains Allylalkohol wurden in 100 Grains Schwefelkohlenstoff gelöst und eine Lösung von 60 Grains Brom in 300 Grains CS^2 tropfenweise zugefügt unter sorgfältiger Kühlung. Der erhaltene Dibromallylalkohol wird durch Destillation im Vacuum gereinigt; die Ausbeute beträgt bis 90 % der theoretischen. Die Oxydation geschieht nach der von Tollens [2]) angegebenen Methode.

Auf eine Bemerkung Georg W. A. Kahlbaum's [3]) zu einer Angabe A. Geuther's über *Monochlortetracrylsäure* erwiedert derselbe [4]), es liege von Seiten K.'s ein Missverständniss vor, indem der von G. behauptete Salzsäureaustritt, den K. nicht beobachten konnte, nicht beim Schmelzen, wie jener annahm, sondern beim Destilliren bei 206—211° stattfinde.

Die Versuche W. Körner's über die Umwandlung der *festen Crotonsäure* in Dibrombuttersäure und Ueberführen dieser durch Behandlung mit Alkalien in substituirte Crotonsäuren haben Arthur Michael und Lewis M. Norton [5]) wiederholt. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von fester Crotonsäure in demselben Lösungsmittel wurde bei 87° schmelzende αβ-Dibrombuttersäure dargestellt. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung dieser Säure mit 2 Mol. alkoholischen Kalihydrats wurde β-Monobromcrotonsäure erhalten. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und CS^2 und ziemlich löslich in heissem Wasser, aus dem sie in langen, weissen Nadeln krystallisirt; der Schmp. ist 92°. Von Salzen wurden das Ag-, Ba- und Ca-Salz dargestellt. Natriumamalgam führte die Säure in Normalbuttersäure über; Brom bildet Tribrombuttersäure. Letztere krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 114°; Salze waren nicht rein zu erhalten. Es ergibt sich hieraus, dass Körner's Versuche nicht correct waren. Durch Behandlung von α-Dibrombuttersäure mit Kalihydrat, wozu mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich war, wurde ferner erhalten α-Monobromcrotonsäure in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 106,5°, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Das äusserst lichtempfindliche Silbersalz und das Bariumsalz wurden analysirt. Die Säure bildet sich auch beim Behandeln der α-Dibrom-

1) Amer. Chem. Journ. **2**, 17.
2) Ann. Ch. **171**, 341.
3) Berl. Ber. **12**, 2337 Anm.; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 188.
4) Berl. Ber. **13**, 242.
5) Amer. Chem. Journ. **2**, 11.

buttersäure mit alkoholischem Ammoniak oder beim Erhitzen dieser Säure bis zum Sieden. Das Bromadditionsproduct $C^4H^5O^2Br^3$ scheint mit dem der β-Säure nicht identisch zu sein. Als wahrscheinliche Constitutionsformeln nehmen die Verff. an: für die α-Bromcrotonsäure CH^3_CH=CBr_COOH, für die β-Säure (aus der αβ-Dibrombuttersäure) CH^3_CBr=CH_COOH.

Analog erhielten Michael und Norton [1]) aus *α-Monobromacrylsäure* die Tribrompropionsäure, $C^3H^3Br^3O^2$, vom Schmp. 92°, der aber schon durch geringe Verunreinigungen ungewöhnlich stark erniedrigt wird. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welchem sie als Oel abgeschieden wird. Sehr leicht löslich ist die Säure in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol, aus welchem sie in schönen Nadeln krystallisirt. Ihre Salze sind ungemein unbeständig; sie ist nicht identisch mit der von Fittig und Petri [2]) erhaltenen, die bei 53° schmilzt; ihre Formel ist CH^2Br_CBr^2_COOH.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chlorisobuttersäureäthylester war ein Product erhalten worden, dessen mit Salzsäure übersättigte Lösung mit Aether einen amorphen Niederschlag gab, in welchem Dibutyllactinsäure nachgewiesen werden konnte [3]). L. Balbiano und A. Testa [4]) haben nun neuerdings eine in Wasser weniger lösliche Säure entdeckt, die sich neben der Dibutyllactinsäure findet und von dieser nur schwierig zu trennen ist. Sie bildet sich namentlich, wenn der Aether durch einen grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kalilauge zersetzt wird.

Andreas Testa [5]) hat dann bei weiterer Untersuchung gefunden, dass diese nur in geringer Menge entstehende Säure, welche bei — 10° noch flüssig ist und grosse Neigung zeigt, Brom aufzunehmen, wohl aus einem Gemenge von *Aethyloxyisobuttersäure* und *Methylacrylsäure* besteht.

Bei der Darstellung der *Brommethacrylsäure* aus Citradibrombrenzweinsäure entsteht in geringer Menge Propionaldehyd. Brommethacrylsaures Kalium wird beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° zersetzt, indem sich KBr, Allylen, Grubengas und Essigsäure bilden (Arthur Richard Friedrich [6])).

Beiträge zur Geschichte der *Methylcrotonsäure* hat August Rücker [7]) schon an anderem Orte veröffentlicht [8]).

---

1) Amer. Chem. Journ. **2**, 17.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 213.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 180.
4) Gaz. ch. it. **10**, 373.
5) Gaz. ch. it. **10**, 377.
6) Ann. Ch. **208**, 351.
7) Ann. Ch. **201**, 54.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 193.

Eine dritte Methode der Synthese der *Dimethylacrylsäure* theilt E. Duvillier [1]) mit. Bei der Einwirkung von Bromisovaleriansäureäthylester auf Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung entsteht neben Aethylisooxyvaleriansäureäthylester, Jodnatrium und Alkohol der Aethylester der Dimethylacrylsäure. Zur Trennung der Säuren wird das Gemisch der Ester verseift, die Kalisalze in die Zinksalze übergeführt und mit Alkohol aufgenommen. Das dimethylacrylsaure Zink löst sich nebst einer kleinen Menge des andern Salzes. Nach Zersetzung der Zinkverbindung wird mit Aether ausgezogen; durch Verdunstung des Lösungsmittels krystallisirt die Säure in farblosen, durchsichtigen Krystallen heraus, die wenig in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Wilhelm von Miller [2]) theilt seine Versuche über Hydroxyvaleriansäuren und Angelicasäuren, deren wir bei Publication der einzelnen Abhandlungen bereits Erwähnung thaten [3]), im Zusammenhange mit.

Ueber die von Lagermark und Eltekoff [4]) ausgeführte Synthese der *Brenzterebinsäure* wurde schon früher [5]) berichtet.

Zur Reinigung der, in den Verein. Staaten vielfach als Medicament zur Verwendung kommenden, *Oelsäure* zieht Saunders [6]) die Bleipflaster der Fettsäuren mit heissem Alkohol von 0,82 spec. Gew. aus, welcher die Salze der festen Säuren ungelöst lassen soll. Die gewonnene Säure hat ein spec. Gew. von 0,897.

N. Menschutkin [7]) hat nach den von ihm aufgefundenen Gesetzmässigkeiten bei der Aetherification der Säuren die Structur der *Sorbinsäure* und *Hydrosorbinsäure* bestimmt. Darnach ist die Sorbinsäure eine tertiäre Säure, »$C^3H^7 \cdot C \cdot C(COOH)$«, die durch Einwirkung von Natriumamalgam in die primäre Hydrosorbinsäure übergeht. Zur Erklärung dieser Umwandlung muss man entweder eine molekulare Umlagerung oder vielleicht, nach M., die Gegenwart zweiwerthigen Kohlenstoffs in der Sorbinsäure annehmen. Weitere Aufklärung hierüber wäre sehr zu wünschen.

Ueber die bei der Zersetzung der *Acetylendicarbonsäure* [8]) erhaltene Säure $C^3H^2O^2$ und deren Kaliumsalz berichtet E. Bandrowski [9]) ausführlich. Die Darstellung des letztern gelingt leicht,

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 428.
2) Ann. Ch. **200**, 261.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 193; 205.
4) Bull. soc. chim. **33**, 159.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 197.
6) Monit. scient. [3] **10**, 1145; Ch. Z. 1880, 442; Ph. Z. Russl. **19**, 434.
7) Berl. Ber. **13**, 163; Bull. soc. chim. **34**, 328.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 217.
9) Berl. Ber. **13**, 2340.

wenn die wässrige Lösung des acetylendicarbonsauren Kaliums auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Zersetzung geht, abgesehen vom Entweichen kleiner Mengen von Acetylen, nach der Gleichung vor sich: $C^4KHO^4 = CO^2 + C^3KHO^2$. Das Kaliumpropargylat bildet durchsichtige glänzende Säulen, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Bei 105° verpuffen sie; ammoniakalisches Silbernitrat oder Kupferchlorürlösung bilden explosible Niederschläge. Nähere Mittheilungen über die Säure, sowie über eine nebenher gehende Reaction sollen folgen.

G. Lagermark [1]) vervollständigt seine Angaben über die *Tetrolsäure*, welche wir bereits erwähnt haben [2]). Es ist ihm die Darstellung des Tetrolsäurechloranhydrids gelungen, einer bei etwa 120° siedenden, in der Wärme sehr unbeständigen Verbindung. Bei Versuchen, den Aether der Tetrolsäure darzustellen, wurde in einem Falle der Monochlorcrotonsäureäther erhalten: $C^3H^3\text{-}COOH + C^2H^5OH + HCl = C^3H^4Cl\text{-}COOC^2H^5 + H^2O$, in einem zweiten wurde wider Erwarten neben Chloräthyl das Natriumsalz gebildet: $C^3H^3\text{-}COCl + C^2H^5ONa = C^3H^3\text{-}COONa + C^2H^5Cl$.

In einer ausführlichen Abhandlung »über die *Tetrilsäure,* Oxytetrilsäure und deren Homologe« fasst Eug. Demarçay [3]) die Resultate seiner frühern Arbeiten [4]) über diesen Gegenstand zusammen und erweitert dieselben. Wir müssen uns auf eine kurze Skizze der sehr umfangreichen Arbeit beschränken. Nach einer Einleitung über die zweckmässigste Darstellungsart dieser Säuren werden besprochen: *Tetrilsäure,* $3C^4H^4O^2 + H^2O$, trikline Prismen oder lange, weisse zerbrechliche Nadeln vom Schmp. 189°, bei 260 bis 280° unter Zersetzung siedend. 1 Theil der Säure löst sich bei 13,5° in 65,7 Theilen Wasser. Es werden beschrieben die Salze des K, Na, NH^4, Ag, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb, Fe. *Pentilsäure,* $3C^5H^6O^2+H^2O$, gibt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Dargestellt ist das sehr lösliche Kalksalz in weissen krystallinischen Krusten. Aehnlich ist das ebenfalls sehr lösliche Bariumsalz. *Hexilsäure,* $3C^6H^8O^2+H^2O$, bildet ein Chlorid $C^6H^8OCl^2$, eine farblose, nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Die isomere *Isohexylsäure* zeigt mit Eisenchlorid ähnliche Färbung; ihr Bariumsalz ist ebenfalls sehr löslich und krystallisirt in langen Platten. Das Chlorür $C^6H^8OCl^2$ ist dem vorigen ähnlich, das Bromür ist fest

1) Bull. soc. chim. **33**, 158; C.Bl. **11**, 567 aus Z. rusk. chim. obšč. **12**, 287.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 199.
3) Ann. chim. phys. [5] **20**, 433; Bull. soc. chim. **33**, 516, 575; **34**, 31.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 183; 1877, 210; 1878, 191, 214; 1879, 200.

und schmilzt bei 96°. *Heptilsäure*, $3C^7H^{10}O^3 + H^2O$ färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls rothviolett; durch Kali wird sie in Capronsäure und Ameisensäure zerlegt; ihr Bromadditionsproduct ist flüssig. *Oxytetrilsäure*, $3C^4H^4O^3 + H^2O$, schmilzt bei 203—204°, siedet unter Zersetzung bei 280°. Von ihren Salzen sind beschrieben das des K, Na, NH^4, Ag, Ba, Ca, Pb und Cu, sowie Ester und Amid. Von der durch nascirenden Wasserstoff entstehenden Hydroxytetrilsäure, $C^4H^6O^3$, Schmp. 111° sind die Salze des Ag, Ba, Cu und NH^4 dargestellt. *Oxypentilsäure*, $3\,C^5H^6O^3 \cdot H^2O$ mit dem Chlorür $C^5H^5Cl^3O$. Der Ester $C^5H^5O(OC^2H^5)^3$ hat einen aromatischen Geruch, das Amid $C^{15}H^{15}O^6(NH^2)^5$ krystallisirt in Plättchen und schmilzt bei 203—204°. Successive Einwirkung von Alkohol und Ammoniak gibt einen aus heissem Wasser in mehreren Centimeter langen glänzenden Nadeln krystallisirenden amidirten Ester $C^5H^5O(OC^2H^5)^2(NH^2)$, der bei 77° schmilzt und beim längeren Kochen mit Wasser seine Amidgruppe gegen Hydroxyl austauscht. Nascirender Wasserstoff liefert die bei 94—95° schmelzende *Hydroxypentilsäure*, $C^5H^6O^3$. *Oxyhexilsäure*, $3C^6H^8O^3 + H^2O$, deren Amid $C^{18}H^{21}O^5(NH^2)^5$ bei 214—215° schmilzt. Alkohol und Ammoniak liefern den bei 78—79° schmelzenden Amidoester $C^6H^7O(OC^2H^5)^2$ (NH^2) in langen Nadeln. Die *Hydroxyhexilsäure*, $C^6H^{10}O^3$, schmilzt bei 92—93° und krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen kleinen glänzenden Prismen. Die *Isoxyhexilsäure* bildet Salze, die mit Ausnahme der Alkalisalze wenig löslich sind. Das Amid $C^{18}H^{21}O^5(NH^2)^5$ schmilzt bei etwa 240°, der Amidester $C^6H^7O(OC^2H^5)^2NH^2$ bei 94—95°; er krystallisirt in langen, zerbrechlichen, seidenglänzenden Fäden, die wenig löslich sind. Die Isosäure schmilzt bei 112,5 bis 113°. *Oxyheptilsäure*, $3C^7H^{10}O^3 + H^2O$ bildet kleine, ausgehöhlte Plättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 185°. Das Amid $C^{21}H^{27}O^5(NH^2)^5$ ist sehr wenig löslich in Wasser; es schmilzt bei 250—252°. Der Amidäther $C^7H^9O(OC^2H^5)^2(NH^2)$, lange zerbrechliche Nadeln, schmilzt bei 87°. Die *Hydroxyheptilsäure*, $C^7H^{12}O^3$, bildet bei 103—104° schmelzende, wohl ausgebildete glänzende Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Es folgen hierauf Betrachtungen über die Constitution der Tetril- und Oxytetrilgruppe, aus denen geschlossen wird, dass dieselben sich von dem noch unbekannten normalen Butylen $\begin{matrix} CH^2\text{—}CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2\text{—}CH^2 \end{matrix}$ ableiten.

Gegenüber den Mittheilungen von Boutroux über eine durch

Gährung der Glucose erhaltene Säure, bemerkt Maumené [1]), dass er die Eigenschaften der *Hexilsäure* schon früher untersucht, aber seine Beobachtungen noch nicht im Zusammenhange veröffentlicht habe.

MEHRATOMIGE SÄUREN.

Die von Erlenmeyer für die Constitution der *Terebinsäure* als wahrscheinlich bezeichnete Formel, nach der dem entsprechenden Lactone die Constitution

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2C_CH^2_CH^2\\ \quad\;\;|\qquad\qquad\;\;|\\ \quad\;\;O\text{———}CO\end{array}$$

zukömmt, wird nach Julius Bredt [2]) bestätigt durch die Identität der aus der Isocapronsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entstehenden γ-Oxysäure mit der aus dem Lacton der Isocapronsäure durch Kochen mit Alkalien erhaltenen. Die Lactone sind nach B. als die Phtalide der Fettreihe zu betrachten, die sich von der Bernsteinsäure ableiten.

Eine wässrige Lösung von Lactose gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd nach Heinrich Kiliani [3]) *Oxalsäure* und *Glycolsäure*. Die Lactose wird bei dieser Reaction zuerst zu Lactonsäure oxydirt, deren weitere Oxydation Glycolsäure liefert. Eine bequeme Methode zur Darstellung von Lactonsäure ist folgende: Man versetzt eine Auflösung von 1 Th. Milchzucker in 7—8 Theilen Wasser mit 2 Theilen Brom und schüttelt öfter um. Nach 24—30 Stunden ist das Brom verschwunden. Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom gelösten Brom befreite Flüssigkeit wird in der Kälte mit Silberoxyd versetzt bis zur völligen Entfernung der Bromwasserstoffsäure, worauf das von Silber befreite Filtrat mit Cadmiumcarbonat gekocht wird. Es krystallisirt beim Erkalten eine reichliche Menge von lactonsaurem Cadmium, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die Behandlung der Lactose in der angegebenen Weise liefert nahezu quantitative Ausbeute.

Die Oxydation von Levulose und Dextrose zu *Glycolsäure*, *Oxalsäure* und CO^2 verwendet Heinrich Kiliani [4]) zu der Darstellung der Glycolsäure aus Zucker. Man kocht 1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thln. 2procentiger Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler, entfernt die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat und fügt das Filtrat zu einer feuchten Mischung von 2 Thln. kohlensaurem Kalk und 10 Theilen Silbernitrat. Nach 5—10 Minuten

---

1) Compt. rend. **91**, 331.
2) Berl. Ber. **18**, 748.
3) Berl. Ber. **18**, 2307.
4) Ann. Chem. **205**, 191.

beginnt eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Kohlensäure, nach deren Beendigung auf 50° im Wasserbade bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung erwärmt wird. Dann filtrirt man, wäscht aus und dampft die Lösung des glycolsauren Calciums ein. Die Mutterlauge enthält ameisensauren Kalk. Bei Anwendung von Stärkezucker nimmt man 20 Theile Wasser auf 1 Theil Zucker und fügt diese direct zur Kalk-Silbermischung. Die Ausbeute betrug aus 8,5 gr Rohrzucker 2,5 gr und aus 9 gr Stärkezucker 1,5 gr glycolsaures Calcium.

Ueber eine von Rudolf Andreasch [1]) aufgefundene Eisenreaction der *Thioglycolsäure* haben wir schon berichtet [2]).

Indem Richard Maly und Rudolf Andreasch [3]) die von letzterm [4]) für das *Sulfhydantoïn* beobachtete Spaltung mittelst Barytwasser auch auf die Nitrosoverbindung anwendeten, erhielten sie die der Thioglycolsäure entsprechende *Nitrosothioglycolsäure*, CH(NO)SH_COOH. Die Darstellung geschieht am zweckmässigsten, indem man je 5 gr Nitrososulfhydantoïn mit 30 gr krystallisirten Bariumhydroxyds und 200 cc Wasser kocht. Nach 10—15 Minuten starken Siedens entfärbt sich die erst tiefgelbe Flüssigkeit und es setzt sich ein schwerer, fast weisser Niederschlag zu Boden. Zur Prüfung des Verlaufs der Reaction versetzt man von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit mit Essigsäure; sobald die rothbraune Färbung nicht mehr eintritt, beendigt man die Operation, da längeres Kochen die gebildete Säure wieder zerstören kann. Im Filtrat befinden sich bei richtig geleiteter Operation von organischen Körpern nur Barytcyanamid und Polymere desselben. Der Niederschlag wird durch Lösen in kalter Salzsäure und nochmaliges Fällen, sowie durch Umkrystallisiren möglichst gereinigt und stellt ein weisses, mehr oder weniger dichtes krystallinisches Pulver dar, das glänzende Schüppchen und Warzen erkennen lässt. Das nitrosothioglycolsaure Barium, $\begin{matrix} CH(NO)S \\ COO \end{matrix}\rangle Ba + H^2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, unlöslich in Alkohol; erst über 100° verliert es allmählich sein Wasser, während es sich gleichzeitig zersetzt. Das Bleisalz ist voluminös, gelblichweiss, unlöslich in Essigsäure und heissem Wasser und wird weder durch Ammoniak, noch durch Laugen geschwärzt; beim Erhitzen verpufft es gelinde.

---

1) Wien. Ber. **79**, II. 815.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 168.
3) Berl. Ber. **13**, 601; Wien. Anz. 1880, 41; Wien. Monatsh. 1880, **1**, 163.
4) Wien. Ber. **79**, II, 808; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 168, 276.

Das Silbersalz ist gelb, grobflockig und weder in Ammoniak, noch in Salpetersäure löslich. Es dunkelt am Lichte rasch und verpufft beim Erhitzen. Die Lösung des Bariumsalzes wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt unter Bildung von nitrosothioglycolsaurem Eisenoxyd; auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure wird die Färbung rein und prachtvoll blau. Durch Kochen oder starke Säuren wird die Farbe zerstört, ebenso bei längerem Stehen. Die Reaction ist noch bei einem Gehalte von 0,000025 gr des Bariumsalzes auf 1 cc Lösung deutlich. Die freie Nitrosothioglycolsäure, aus dem Barium- oder dem Bleisalze durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellt, bildet krystallinische Krusten. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid sofort die rein blaue Färbung. Ihre Lösungen zersetzen sich ungemein rasch beim Kochen, indem sich Rhodanwasserstoff, Kohlensäure und Wasser bilden: $CH(NO)SHCOOH = CHNS + CO^2 + H^2O$, was bei der Darstellung der Säure wohl zu beachten ist. Die Zersetzung beim Erhitzen der trockenen Substanz verläuft analog.

In einer Abhandlung »zur Geschichte der *Milchsäuren*« schliesst sich E. Klimenko [1]) der Erlenmeyer'schen [2]) Ansicht hinsichtlich der Isomerie dieser Säuren an.

Essigsaure-milchsaure Thonerde s. essigs. Salze.

Das genaue Studium der Isomeren der Milchsäuren hat Klimenko [3]) im Wesentlichen folgendes ergeben: Im Liebig'schen Fleischextracte ist nur Paramilchsäure, nicht aber Aethylenmilchsäure enthalten. Die Paramilchsäure mit ihren Derivaten unterscheidet sich von der Gährungsmilchsäure nur durch das Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung von *überschüssigem* Silberoxyd auf eine heisse, wässrige Lösung von β-Jodpropionsäure entsteht nicht die Hydracrylsäure von Wislicenus, sondern eine bei 68—69° schmelzende Säure der Formel $C^3H^4O^2$, wohl ein Isomeres der Acrylsäure. Dieselbe entsteht auch bei der Einwirkung von Brom in der Kälte auf Aethylenmilchsäure (die Wislicenus'sche Hydracrylsäure). Beiträge zur Geschichte der Milchsäuren (Klimenko [4])).

Durch Erwärmen von Dichloraldehyd mit Blausäure und Salzsäure und Ausziehen des Destillationsrückstandes mit alkoholfreiem Aether erhielten E. Grimaux und P. Adam [5]) die *Dichlormilchsäure* in schönen durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Krystallen, die

---

1) Berl. Ber. **13**, 2405 (Ref.); Bull. soc. chim. **34**, 348.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 194.
3) Bull. soc. chim. **34**, 321.
4) Journ. soc. chim. russ. **12**,
5) Bull. soc. chim. **34**, 29.

bei 76,5—77° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° verlieren sie nur sehr wenig Chlor, bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Alkalien zersetzen bei 40—50° rasch, indem sie Chlor entziehen; Barytwasser scheint in ein Gemenge von Tartronsäure und von Glycerinsäure zu zerlegen. Der Dichlormilchsäureäthylester, erhalten durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure, siedet bei 219—222°.

Die von Frankland dargestellte »*Aethomethoxalsäure*« muss ihrer Entstehung nach das α-Hydroxylsubstitutionsproduct der Aethylmethylessigsäure sein. Eduard Böcking [1]) unternahm die Synthese dieser Säure aus dem Aethylmethylketon, das diesselbe in gleicher Weise voraussehen liess, wie das Aceton die α-Oxyisobuttersäure liefert. Die in mehrfacher Weise geleitete Einwirkung von Blausäure auf das Keton lieferte in der That die gewünschte Säure als in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystallmasse, die bei 66° schmolz und bei 90° in farblosen, prachtvoll sternförmig gruppirten Nadeln sublimirte. Die Analysen einiger Salze bestätigten die Identität mit Frankland's Säure. Die Reduction mittelst HJ, die nur schwierig vor sich geht, lieferte Aethylmethylessigsäure. Eine zweite Methode der Synthese der Oxysäure wurde durch Bromirung der Aethylmethylessigsäure eingeleitet. Die *α-Bromäthylmethylessigsäure* wurde in den Aethylester übergeführt, der ein fast farbloses, angenehm riechendes, bei 185° (uncorr.) siedendes Oel vom spec. Gew. 1,2275 bei 18° (gegen H^2O von 4°) darstellt. Durch Verseifung des Esters und Zersetzung des Natriumsalzes der Aethylmethyloxyessigsäure wurde die Säure farblos abgeschieden; sie zeigte nach dem Sublimiren den Schmp. 66° und genau die übrigen Eigenschaften der auf anderem Wege erhaltenen.

Die von P. Melikoff [2]) durch direkte Addition von Acrylsäure und unterchloriger Säure erhaltene *Monochlormilchsäure* geht leicht unter Abspaltung von Salzsäure in eine Säure von der empirischen Zusammensetzung der Pyrotraubensäure über [3]). M. schlägt für dieselbe die Bezeichnung Oxyacrylsäure vor. Zu ihrer Darstellung wurde zu der mit 2—3 Thln. Alkohol verdünnten Chlormilchsäure allmälig kalte, alkoholische Kalilösung unter öfterm Umschütteln und fortwährender Kühlung gegeben. Nach einiger Zeit setzen sich an den Wänden kugel- oder nierenförmige Kry-

1) Ann. Ch. **204**, 14.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 204.
3) Berl. Ber. **13**, 271.

stallaggregate des Kaliumsalzes ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Formel dieses Kaliumsalzes ist $C^3H^3KO^3 + \frac{1}{2} H^2O$. Bei 80° fängt das Salz an, sich zu zersetzen, bei stärkerm Erhitzen sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entzündet es sich und verbrennt. Das Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und bildet durchsichtige, rhombische Tafeln. Beim Erhitzen verpufft es. Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mittelst Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether wurde die freie Säure nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von starksaurer Reaction und schwach fettsäureähnlichem Geruch erhalten. Ihr Dampf riecht erstickend und greift die Schleimhäute stark an. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether ohne Veränderung löslich. Das in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Calciumsalz scheidet beim Erwärmen seiner Lösung körnige, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Krystalle von glycerinsaurem Calcium ab. Diese Umwandlung erfolgt durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Auch die freie Säure kann, wie das Silbersalz der flüssigen Chlormilchsäure, durch Kochen in Glycerinsäure übergeführt werden. Rauchende Salzsäure bildet aus der Oxyacrylsäure unter starker Erwärmung eine in seidenglänzenden, federartig gruppirten Nadeln vom Schmp. 78—79° krystallisirende Chlormilchsäure, die mit der von Richter[1]) aus Epichlorhydrin und Salpetersäure erhaltenen identisch ist. M.'s flüssige Chlormilchsäure lieferte beim Erhitzen mit gesättigter Salzsäure die bei 50° schmelzende Bichlorpropionsäure, während die krystallinische Säure unverändert blieb. Hierzu bemerkt E. Erlenmeyer[2]), dass Kinkelin das Natriumsalz der Oxypropionsäure durch Behandlung der β-Chlormilchsäure mit einer alkoholischen Lösung von Natrium dargestellt habe. Das Natriumsalz ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem weit leichter löslich und krystallisirt daraus, namentlich auf Zusatz von Aether, in platten Nadeln mit ½ Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen über der freien Flamme verbrennt es unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle, ebenso beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure, wie dies Melikoff für das Kaliumsalz fand. E. entwickelt die für diese Verbindungen wahrscheinlichen Formeln und theilt mit, dass er die Untersuchung fortsetzen lasse.

Ueber die Constitution der flüssigen *Chlormilchsäure* und der *Oxyacrylsäure*, für die er nunmehr die Benennung Glycidsäure

---

1) J. pr. Ch. [2] 20, 193. 2) Berl. Ber. 13, 457.

vorschlägt, macht P. Melikoff [1]) später nochmals Mittheilungen. Die Chlormilchsäure wurde durch Wasserstoff in statu nascendi in die Milchsäure übergeführt und diese im Rohre bei 120° mit HJ erwärmt. Es resultirte krystallinische β-Jodpropionsäure vom Schmp. 82,5°, woraus folgt, dass die flüssige Chlormilchsäure Chlorhydracrylsäure ist. Die Bildung der Glycidsäure aus der α-Chlormilchsäure erfolgt nach der Gleichung: $CH^2OH_CHCl_COOH + 2\,HKO = CH^2_CH_COOK + 2H^2O + KCl$ (mit $\smile O \smile$ unter CH^2_CH). Die Glycidsäure geht leicht durch Addition von Salzsäure in krystallinische β-Chlormilchsäure über, ein Verhalten, welches der Bildung von Epichlorhydrin aus Dichlorpropylalkohol und dem Uebergang des erstern durch HCl in Dichlorhydrin analog ist. Die Oxyacrylsäure ist nach M. als das erste Anhydrid der Glycerinsäure aufzufassen. Die Untersuchung des von ihm [2]) erhaltenen Amids aus der Chlormilchsäure und des Ammoniakadditionsproductes der Glycidsäure hat M. noch nicht abgeschlossen.

Im Laufe weiterer Untersuchungen fand P. Melikoff [3]) indessen, dass bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Acrylsäure zwei isomere Säuren, nämlich *α- und β-Chlormilchsäure* entstehen. Sättigt man nämlich die flüssige Chlormilchsäure mit Zinkcarbonat, so erhält man zwei sehr verschiedene Zinksalze. Das der α-Säure ist gummiartig, hygroskopisch, in Wasser und Alkohol löslich; das der β-Säure dagegen krystallisirt in ziemlich grossen, rhombischen Tafeln und Prismen, die in Alkohol unlöslich sind, wodurch die Trennung beider ermöglicht wird.

Lässt man Bromwasserstoffsäure auf Glycidsäure einwirken, so findet unter Wärmeentwicklung eine Addition statt. P. Melikoff [4]) erhielt so durchsichtige, prismatische Krystalle der *β-Brommilchsäure* vom Schmp. 89—90°, in allen Verhältnissen in Wasser und Aether löslich.

Dichloroxyisobuttersäure s. Citronensäure.

Hydroxyisobutylameisensäure und Salze s. d. Amid derselben.

Diäthyl-β-oxybuttersäure wurde bereits früher besprochen [5]) (Heinrich Schnapp [6])).

β-Dipropyläthylenmilchsäure, $(CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}COOH$, erhalten durch Oxydation von Allyldipropylcarbinol mittelst $KMnO^4$, ist eine syrupartige Flüssigkeit, die ein krystallisirendes Silbersalz

1) Berl. Ber. **18**, 956.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 204.
3) Berl. Ber. **18**, 2153.
4) Berl. Ber. **18**, 958.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 198.
6) Ann. Ch. **201**, 62.

liefert. Aus dem Allyldiäthylcarbinol entsteht entsprechend die β-Diäthyläthylenmilchsäure, $(C^2H^5)^2C(OH)_CH^2_COOH$, als kleine Krystallnadeln, die bei 71—73° schmelzen. Allyldimethylcarbinol liefert mit $KMnO^4$ Oxyvaleriansäure, wie auch mit dem Chromsäuregemisch, doch steigt die Ausbeute an letzterer Säure bis zu 42 % der theoretischen (Chirokoff [1])).

MEHRBASISCHE SÄUREN.

Ueber *Synthesen von drei- und vierbasischen Säuren* der Fettsäurereihe macht C. A. Bischoff [2]) Mittheilung. C. Full erhielt durch Behandeln des Aethenyltricarbonsäureesters mit wässriger Kalilauge die Aethenyltricarbonsäure [3]), $C^5H^6O^6$, in farblosen Prismen; die Salze sind ebenfalls gut krystallisirt. Beim Erhitzen liefert sie Bernsteinsäure. Der Acetylentetracarbonsäureester liefert mit Kalihydrat ebenfalls das Kaliumsalz der Aethenyltricarbonsäure. Durch Einleiten von Chlor in den Aethenyltricarbonsäureester entsteht der Monochloräthenyltricarbonsäureester, $C^{11}H^{17}ClO^6$, als farblose, unter theilweiser Zersetzung bei 290° siedende Flüssigkeit. Behandlung mit Salzsäure in wässriger Lösung liefert Fumarsäure. Kalilauge dagegen ergibt neben Kohlensäure optisch inaktive Aepfelsäure. Successive Einwirkung von Natriumäthylat und Monochloressigester auf den Aethenyltricarbonsäureester liefert Isallylentetracarbonsäureester, $C^{15}H^{24}O^8$, als farbloses, bei 25 mm Druck bei 199—201° ohne Zersetzung, bei 725 mm zwischen 293—296° unter geringer Zersetzung übergehendes Oel. Verseifung mit Kalihydrat lieferte die Isallylentetracarbonsäure, $C^7H^8O^8$ oder $COOH_CH^2_C(COOH)^2_CH^2_COOH$. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich, krystallisirt in langgestreckten Prismen und bildet gut krystallisirte Salze. Längeres Erhitzen auf 151° liefert unter Kohlensäureabspaltung Tricarballylsäure. Analog wie aus Malonsäureester und Monochloressigester wurde durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester ein Körper $C^{12}H^{20}O^6$ erhalten, der Propenyltricarbonsäureester. Derselbe ist ein farbloses Oel vom spec. Gew. 1,092 bei 16° gegen Wasser von 15°. Er destillirt unzersetzt bei 25 mm Druck zwischen 178 und 180°. Er verhält sich der Aethenylverbindung in vielen Fällen analog.

---

1) Bull. soc. chim. 34, 227.
2) Berl. Ber. 13, 2161.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 210.

Aus einer Auflösung von *Oxalsäure* in Schwefelsäure erhielt Villiers [1]) grosse rhombische Octaëder von wasserfreier Oxalsäure. Dieselben werden rasch undurchtichtig und zerfallen, indem sich längs der Kanten des Octaëders Sprünge bilden, unter Wasseraufnahme zunächst in acht Tetraëder, welche später völlig zerfallen. Die Begierde der Oxalsäure, Wasser aufzunehmen, ist so gross, dass nur bei grossem Ueberschuss von Schwefelsäure (12:1 $\bar{O}x$) wasserfreie Krystalle erhalten werden; schon kleine Mengen von Wasser werden der Schwefelsäure entzogen unter Bildung der wasserhaltigen Oxalsäure.

Die Runkelrübenblätter enthalten nach Alex. Müller [2]) bedeutende Quantitäten Oxalsäure, auf 100 Pfd. der frischen Blätter 4 Pfd. Oxalsäure. Scheibler bemerkt im Anschlusse hieran, dass auch der Runkelrübensamen Oxalsäure in freier und gebundener Form enthalte, wie er schon vor Jahren beobachtet habe.

Dilithiumoxalat, $Li^2C^2O^4$, wird nach F. Stolba [3]) durch Sättigen von kohlensaurem Lithium mit Oxalsäure erhalten. Reinheit der Materialien ist erforderlich; man nimmt auf 1 Thl. Lithiumcarbonat $1^3/_4$ Thl. reine Oxalsäure und 40 Thle. Wasser. Das Lithiumoxalat stellt Krystallaggregate, die aus zugespitzten mikroskopischen Nädelchen bestehen, dar; es ist an der Luft unveränderlich und von schwach salzig bitterem Geschmack. Die Dichte ist bei $17,5^0$ = 2,1213—2,144. 100 Thle. Wasser lösen bei $17,5^0$ nur 5,95 Thle. Dilithiumoxalat, bei 100^0 nur wenig mehr, nämlich 6,12 Thle. Durch Glühen geht es unter merklicher Kohleabscheidung in Carbonat über.

Das oxalsaure Eisenoxydulkali besitzt nach J. M. Eder [4]) hervorragende reducirende Eigenschaften und erreicht darin nahezu die alkalische Pyrogalluslösung. Gold- und Silbersalze, sogar Chlor-, Brom- und Jodsilber werden zu Metall reducirt, Kupferacetat scheidet metallisches Kupfer ab, Berlinerblau wird zu weissem Kaliumeisencyanür, Indigoblau zu Indigoweiss, auch in saurer Lösung reducirt. Obwohl Carey Lea schon 1877 die Verwendung des Salzes in der Photographie befürwortet hatte, so verschaffte sich dasselbe doch wenig Eingang; die von E. angebrachten Vereinfachungen in der Anwendung haben dagegen dem »Eisenoxalat-Entwickler« schon weitere Verbreitung verschafft.

---

1) Bull. soc. chim. **33**, 415; Compt. rend. **90**, 821.

2) C.Bl. **11**, 410 aus N. Zeitschr. f. Rüb.-Z.-Ind. 220, 1880; Pharm. Z. Russl. **19**, 401.

3) C.Bl. **11**, 259.

4) Dingl. pol. J. **235**, 376; Berl. Ber. **13**, 500; Wien. Anz. 1880, 15; Wien. Monatsh. 1880, **1**, 137.

Weinsaures Eisen liefert nach R. Böttger [1]) beim Erhitzen in einem Glaskölbchen ein Gemenge von feinzertheilter Kohle und Eisenoxyduloxyd, oxalsaures Eisen dagegen nur Eisenoxyduloxyd in Form eines sammtschwarzen pyrophorischen Pulvers.

Die *Glyoxylsäure* gibt beim Erhitzen mit Kalihydrat, wie C. Böttinger [2]) fand, Oxalsäure und Glycolsäure, ebenso wie mit Kalkhydrat. B. zieht hieraus Schlüsse, die zu Gunsten seiner Ansicht über den Bildungsprocess der Uvitinsäure sprechen.

Zur Synthese der *Malonsäure* glaubt Edm. Bourgoin [3]) nachstehendes Verfahren empfehlen zu können. 100 gr Monochloressigsäure werden in dem doppelten Gewichte Wasser gelöst und durch doppelkohlensaures Kalium (etwa 110 gr) neutralisirt. Nachdem 75 gr gepulvertes Cyankalium in der Flüssigkeit aufgelöst sind, wird vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, wobei starkes Aufwallen und freiwillige Erhitzung eintritt. Man gibt zu der Flüssigkeit das doppelte Volum concentrirter Salzsäure, entfernt das abgeschiedene Chlorkalium und übersättigt durch Einleiten gasförmiger Salzsäure. Nachdem von dem abgeschiedenen Chlorkalium und Chlorammonium mittelst Filtration durch einen Asbestpfropf getrennt und mit Salzsäure nachgewaschen ist, wird die Lösung eingedampft und der nahezu trockene, wenig voluminöse Rückstand mit Aether erschöpft. Nach Entfernung des Aethers hinterbleiben 70 gr vollkommen reiner Malonsäure. Die Mutterlauge liefert noch etwa 20 gr krystallisirter Säure, die durch Umkrystallisiren aus Aether nahezu ohne Verlust gereinigt wird. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Von Nebenproducten tritt höchstens eine sehr kleine Menge Essigsäure auf.

Die Malonsäure war schon früher von Berthelot der Elektrolyse unterworfen worden, ohne dass das Auftreten von Methylen beobachtet werden konnte. E. Bourgoin [4]) hat diesen Versuch wieder aufgenommen und Natriummalonat mit Alkali, ferner neutrales Natriumsalz sowie freie Malonsäure der Elektrolyse unterworfen. Es erwies sich, dass die freie Säure sich dem Strome gegenüber sehr beständig verhält und sich in der Nähe des positiven Pols ansammelt, wodurch sie sich von der Oxalsäure sehr unterscheidet. Entgegen der Bernsteinsäure gibt sie in alkalischer

1) Pogg. Beibl. **3**, 151 aus Polyt. Notizbl. **33**, 351.

2) Berl. Ber. **13**, 1931.

3) Bull. soc. chim. **33**, 572; Compt. rend. **90**, 1289; Ann. chim. phys. [5], **20**, 271.

4) Compt. rend. **90**, 608; Ann. chim. phys. [5] **20**, 80; Bull. soc. chim. **33**, 417; J. pr. Ch. [2] **21**, 448, Ausz.

Lösung unter keinen Bedingungen einen Kohlenwasserstoff. Dies Verhalten lässt nach B. fast daran zweifeln, dass die synthetische Malonsäure ein ächtes Homologes der Oxalsäure und Bernsteinsäure sei.

Als Endprodukt der Einwirkung von Brom auf Malonsäure erhielt E. Bourgoin [1]) neben Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure Bromoform: $C^3H^4O^4 + 3Br^2 = 2CO^2 + 3HBr + CHBr^3$. Es ist dieses Resultat analog den von demselben Autor bei der Einwirkung von Brom auf Oxalsäure und Bernsteinsäure [2]) beobachteten Zersetzungen, wonach diese HBr und Kohlensäure, bez. HBr, CO^2 und Tetrabromäthan ergeben hatten. Die Einwirkung verlief am schnellsten beim Erhitzen von 5,2 gr. Malonsäure, 8 cc Brom und 12 cc Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 170° während etwa 6 Stunden. Als Nebenprodukt bildet sich eine ziemlich beträchtliche Menge von Tribromessigsäure.

Malonsäureester zersetzt sich, wie Edvard Hjelt [3]) fand, beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 150° unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Essigsäureäthylester. Als secundäres Produkt tritt auch die bei dieser Temperatur durch die Einwirkung von Wasser auf Essigäther entstehende Essigsäure auf.

Zur Darstellung von Malonsäureäther empfiehlt F. P. Venable [4]) folgendes Verfahren als bequem: Man neutralisirt Monochloressigsäure mit kohlensaurem Kali, fügt Cyankalium (auf je 100 gr Säure 70 gr KCN) hinzu und verdampft das Ganze auf dem Sandbade zur breiartigen Consistenz. Die Salzmasse bringt man noch warm in einen Kolben, übergiesst sie mit absolutem Alkohol und leitet in die auf dem Wasserbade erwärmte Masse Salzsäuregas. Nach vollendeter Sättigung giesst man in Wasser, hebt den abgeschiedenen Aether ab, trocknet über Chlorcalcium und rektificirt. Die Ausbeute beträgt auf je 100 gr Monochloressigsäure etwa 80 gr reinen Malonsäureäthers.

Unter dem Titel »*Synthesen mittelst Malonsäureester*« veröffentlichen M. Conrad und C. A. Bischoff [5]) eine Reihe von einzelnen Abhandlungen, die als solche grossentheils in frühern Berichten [6]) Besprechung fanden. Dieselben behandeln 1) die Darstellung des Malonsäureesters (M. Conrad), 2) allgemeine Uebersicht über die Darstellung der mono- und dialkylsubstituirten Ma-

1) Compt. rend. **91**, 121; Bull. soc. chim. **34**, 215.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 200.
3) Berl. Ber. **13**, 1949.
4) Berl. Ber. **13**, 1651. Anm.
5) Ann. Ch. **204**, 121—203.
6) vgl. diesen und nam. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 209.

lonsäuren (M. Conrad), 3) Aethylmalonsäure (von demselben), 4) Diäthylmalonsäure und Diäthylessigsäure (von dems.), 5) Isopropyl- und Aethylmethylmalonsäure, Isopropyl- und Aethylmethylessigsäure (von M. Conrad und C. A. Bischoff), 6) Dioctylmalonsäure und Dioctylessigsäure (von dens.), 7) Allyl- und Diallylmalonsäure, Allyl- und Diallylessigsäure (von dens.), 8) Benzylmalonsäure und Hydrozimmtsäure (von M. Conrad). 9) Ueber Benzylmethylmalonsäure, Benzylmethylacetessigester, Benzylmethylessigsäure und die Constitution der bisher bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C^6H^5-C^nH^{2n-2}COOH$ (von M. Conrad und C. A. Bischoff). Indem bezüglich des letzten Gegenstands auf die Originalarbeit verwiesen wird, mögen nachstehend die wesentlichen Daten der neuern, auch an anderem Orte publicirten Arbeiten gegeben werden.

Zunächst empfehlen M. Conrad und C. A. Bischoff[1]) als zweckmässige Abänderung des frühern Darstellungsverfahrens des Malonsäureesters[2]): in das Gemisch von malonsaurem Calcium und absolutem Alkohol trocknen Chlorwasserstoff einzuleiten. Es wurden neu dargestellt: Isopropylmalonsäureester, $C^3H^7-CH-(COOC^2H^5)^2$ als eine bei 213—214° destillirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,997 bei 20° gegen Wasser von 15°. Die Isopropylmalonsäure, $C^6H^{10}O^4$, krystallisirt in Prismen, die bei 83° schmelzen. Bei 175 bis 180° zerfällt sie unter Entwicklung von Kohlensäure in Isopropylessigsäure, $C^5H^{10}O^2$, vom Sdp. 174°, identisch mit der von Erlenmeyer und Hell[3]) erhaltenen Valeriansäure aus Isobutylcyanür. Der Aethylmethylmalonsäureester, $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>C=(COOC^2H^5)^2$, siedet bei 207—208° und hat bei 15° (gegen Wasser derselben Temp.) das spec. Gew. 0,994. Aus ihm wird die Aethylmethylmalonsäure, $C^6H^{10}O^4$, in Prismen erhalten, die bei 118° schmelzen. Die durch Erhitzen aus ihr erhaltene Aethylmethylessigsäure, $C^5H^{10}O^2$, bildet eine stark saure, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 173°, die identisch mit der von R. Saur[4]) aus Acetessigester erhaltenen ist. Der Dioctylmalonsäureester, $(C^8H^{17})^2C(COOC^2H^5)^2$, ist ein farbloses Oel, das bei 338° siedet und bei 18° ein spec. Gew. von 0,896 (H^2O bei 15°) hat. Die Dioctylmalonsäure bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle, die bei 75° schmelzen. Sie ist in Wasser unlöslich. Die Dioctylessigsäure, bei 300° siedend und bei 39° zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse erstarrend, ist iden-

---

1) Berl. Ber. **18**, 595.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 209.
3) Ann. Ch. **160**, 264.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 207.

tisch mit einer von Gutzeit erhaltenen Isostearinsäure. Der Allylmalonsäureester siedet bei 220° und hat bei 16° das spec. Gew. 1,018. Die Allylmalonsäure schmilzt bei 103° und gehört in die Fumarsäurereihe. Der Diallylmalonsäureester siedet bei 239—241°; spec. Gew. bei 14° = 0,996. Die Diallylmalonsäure, aus der Reihe der ungesättigten zweibasischen Säuren, bildet langgestreckte, prismatische Krystalle vom Schmp. 133°. Bei Anwendung von Benzylchlorid an Stelle der Alkylhaloïde entstehen benzylhaltige Derivate, von denen die Benzylmalonsäure bereits beschrieben wurde. Dargestellt wurden ferner: Benzylmethylmalonsäureester $(C^7H^7 \cdot CH^3)C(COOC^2H^5)^2$, Sdp. 300°; spec. Gew. 1,064 bei 19°. Die Benzylmethylmalonsäure, $C^{11}H^{12}O^4$, scheidet sich ölig ab, erstarrt jedoch rasch zu bei 135° schmelzenden Krystallen. Salpetrige Säure reagirt auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester unter Bildung von Nitrosomalonsäureester $(NO)CH(COOC^2H^5)^2$, vom spec. Gew. 1,149 bei 15°. Verseifung mit Kalilauge liefert das krystallisirte Kaliumsalz der Nitrosomalonsäure, $C^3HNO^5K^2 + \frac{1}{2} H^2O$. Die Säure selbst stimmt mit der von Baeyer erhaltenen völlig überein. Nitrosomalonsäureester gab bei der Behandlung mit Natriumäthylat und Halogenverbindungen Substitutionsprodukte, von denen beschrieben werden: Nitrosobenzylmalonsäureester, sowie das schön krystallisirende Kaliumsalz dieser Säure und die Säure selbst, die beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Blausäure und Benzylalkohol zerfällt. Chlor liefert mit Malonsäureester den Monochlormalonsäureester, eine farblose, bei 221—222° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,185 bei 20°. Durch Verseifen mit Kalilauge wurde er in Tartronsäure übergeführt. Die einfach alkylsubstituirten Malonsäureester geben mit Chlor die einfach gechlorten Verbindungen. So lieferte Isobutylmalonsäureester den bei 245° siedenden Monochlorisobutylmalonsäureester vom spec. Gew. 1,094. Verseifung mit Kalilauge liefert Isobutylhydroxymalonsaures Kalium. Chlormalonsäureester verbindet sich mit Natriummalonsäureester zu Acetylintetracarbonsäureester $(COOC^2H^5)^2{=}CH{-}CH{=}(COOC^2H^5)^2$, der in langen, glänzenden, weissen Nadeln vom Schmp. 75° und Sdp. 305° erhalten wird.

Ueber einige Zersetzungen der *Mesoxalsäure* macht Carl Böttinger [1]) Mittheilung. Wasser liefert beim Erhitzen Kohlensäure, Glycolsäure und Oxalsäure, Schwefelwasserstoff entsprechend Kohlensäure, Thioglycolsäure (resp. Thiodiglycolsäure) und Oxalsäure. Die

1) Ann. Ch. 208, 138; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 224.

Glycolsäuren und die Oxalsäure verdanken ihre Entstehung offenbar der als intermediäres Produkt auftretenden Glyoxylsäure.

Als ein einfaches und wohlfeiles Verfahren zur Darstellung der *Isobernsteinsäure* empfiehlt Johann Rosicki [1]) das folgende. Propionsäure wird nach der Vorschrift von Friedel und Machuca [2]) in α-Monobrompropionsäure übergeführt und aus dieser durch einstündiges Kochen mit wässrigem Cyankalium (1 Thl. Brompropionsäure und 2 Thl. Cyankalium in 4 Thln. Wasser gelöst) die entspr. Cyanpropionsäure erhalten. Aus dieser wird dann in üblicher Weise die Isobernsteinsäure erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte vom Gewichte der angewandten Propionsäure.

Zur Darstellung der *Isodibrombernsteinsäure* empfiehlt Amé Pictet [3]), Brom statt auf Maleïnsäure auf Maleïnsäureanhydrid und zwar in Chloroform gelöst und auf 100° im Rohre erhitzt, einwirken zu lassen. Es resultirte zunächst Isodibrombernsteinsäureanhydrid, $C^2H^2Br^2 \cdot C^2O^3$, als blassgelbes Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, augenblicklich aber in einer Kältemischung zu farblosen, tafelförmigen, bei 32° schmelzenden Krystallen erstarrte. Gegen Wärme ist das Anhydrid sehr unbeständig, namentlich aber nimmt es äusserst begierig Wasser auf und bildet damit das Hydrat. Die Ausbeute an Säure auf diesem Wege ist nahezu die theoretische und das Product frei von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Die Methyl- und Aethylester der Isodibrombernsteinsäure erhält man leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Säure in der gleichen Menge der entsprechenden Alkohole. Beide Ester sind noch bei —18° flüssig; beim Erwärmen zerfallen sie unter Bromwasserstoffabspaltung.

Das Reductionsproduct des Succinylchlorids ist, wie Alexander Saytzeff [4]) jetzt annimmt, kein Aldehyd, sondern das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure, das in die Reihe der Fittig'schen Lactone gehört, da die Oxybuttersäure bei der Destillation eine damit identische Substanz ergab.

Das nach von Bemmelen durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Glycerin bei 200° erhaltene Succinin [$C^3H^5(OH)^3 + C^4H^4O^2(OH)^2 = (C^3H^5OH) \cdot (C^4H^4O^4) + 2\,H^2O$] haben A. Funaro S. Danesi [5]) von neuem untersucht. Es stellt eine syrupdicke, bei —20° noch nicht fest werdende, gummiartig eintrocknende Flüssig-

1) Berl. Ber. **18**, 209.
2) Ann. Ch. **120**, 286.
3) Berl. Ber. **18**, 1669.
4) Berl. Ber. **18**, 1061.
5) Gazz. ch. it. **10**, 58.

keit dar, die in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Wasser und Alkohol ist. Freie Alkalien zersetzen in Bernsteinsäure und Glycerin, ebenso Salzsäure.

Isopropylmalonsäure s. Malonsäureester.

Allylmalonsäure und Diallylmalonsäure s. Malonsäureester.

Durch Oxydation von Campher mittelst Chromsäure hatte M. Ballo [1]) *Adipinsäure* erhalten. J. Kachler [2]) hat diese Versuche wiederholt und als Oxydationsproducte Camphoronsäure und Hydrooxycamphoronsäure, $C^9H^{14}O^6$, erhalten, also Producte, welche er früher [3]) bei der Oxydation des Camphers durch Salpetersäure erhalten und beschrieben hatte. Einige syrupartige Säuren waren nicht näher bestimmbar. K. nimmt an, dass B. die Hydrooxycamphoronsäure unter den Händen hatte und für Adipinsäure hielt, deren Formel $C^6H^{10}O^4$ sehr nahe zwei Drittel der Formel ersterer Säure beträgt.

Die durch Oxydation von Palmkernfett mittelst Salpetersäure nach der von Arppe vorgeschlagenen Methode entstehende *Korksäure* haben F. Gantter und C. Hell [4]) einem eingehendern Studium unterworfen. Beschrieben werden eine Reihe von Salzen, sowie der Korksäureäthylester, $C^8H^{12}O^4(C^2H^5)^2$. Derselbe wird erhalten durch Digestion von 15 gr Korksäure, gelöst in 25 gr Alkohol, mit 25 gr concentrirter Schwefelsäure. Der Sdp. liegt bei 280 bis 282° (uncorr.).

Durch Einwirkung feinvertheilten Silbers auf normalen Monobrombuttersäureäthylester erhielten Carl Hell und O. Mühlhäuser [5]) neben erheblichen Mengen von Buttersäure- und Chlorbuttersäureester ein bei 245 bis 247° siedendes Hauptproduct als farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, welche ein Gemenge isomerer Korksäureäthylester darstellt. Die Zersetzung der Aether wurde, da die Verseifung mittelst Alkalien sich als unvollständig erwies, durch starke Bromwasserstoffsäure (1,65 spec. Gew.) im Einschmelzrohre bei der Temperatur des Wasserbades bewirkt. Auf entsprechende Weise wurde der über 290° zurückbleibende Destillationsrückstand behandelt und so eine Oxykorksäure, $C^8H^{14}O^5$, erhalten, die ihre Entstehung wohl der Bildung eines Bromsubstitutionsproducts,

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 464.
2) Berl. Ber. 13, 487.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 467.
4) Berl. Ber. 13, 1165.
5) Berl. Ber. 13, 473.

$C^8H^{13}BrO^4$, verdankt, welches durch den Bromgehalt der etwas unreinen Bromwasserstoffsäure seine Entstehung fand und bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkalien in ein Hydroxylderivat überging. Ueber die Eigenschaften der entstandenen isomeren Korksäuren, $C^8H^{14}O^4$, machen H. und M. [1]) nähere Mittheilung. Eine derselben ist mit Wasserdämpfen flüchtig und stellt, dem Destillate durch Aether entzogen, ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel dar, das in Alkohol und Aether leicht, aber auch in Wasser ziemlich löslich ist. Das Silbersalz, welches zur Feststellung der Formel diente, ist aus wässriger Lösung gefällt, ein weisser, flockiger Niederschlag. H. und M. lassen es übrigens bis zur weiteren Untersuchung dahingestellt, ob diese Säure nicht vielleicht Isocrotonsäure ist. Die beiden andern krystallisirbaren Säuren lassen sich in Folge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser leicht trennen. Am zweckmässigsten geschieht dies, indem man die leicht löslichen Alkalisalze durch Mineralsäuren zersetzt, wobei die hochschmelzende, schwer lösliche Säure als pulveriger Niederschlag herausfällt, während die leicht lösliche Säure erst nach starker Concentration auskrystallisirt. Die hochschmelzende Säure krystallisirt in feinen, weissen, federförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln; sie schmilzt bei 184—185° und erstarrt erst glasartig, geht jedoch nach kurzer Zeit wieder in den krystallinischen Zustand über. Sie sublimirt zum Theil unzersetzt in schönen, glänzenden Blättchen, wobei sich ein ölartiges Anhydrid bildet. Alkohol und Aether lösen sehr leicht. Das Ammonsalz ist recht beständig, das Silbersalz ist weiss, pulverig und lichtbeständig. Der Aethyläther dieser Säure ist durch Alkalien nicht, durch HBr nur schwierig zersetzbar. Die niedrig schmelzende Säure schmilzt bei 127° und erstarrt beim Erkalten sofort krystallinisch. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Ammonium- und Silbersalz ähneln dem der vorigen Säure, doch ist ersteres viel leichter löslich. Der Aethylester verseift sich durch Alkalien ziemlich schwer, durch Erhitzen mit HBr leicht. Die bei dieser Reaction gebildeten zwei Korksäuren (von der flüchtigen abgesehen) sind nicht identisch mit den aus der Isoverbindung entstehenden oder der durch Oxydation gebildeten, so dass nunmehr fünf isomere Korksäuren bekannt sind.

Heptylmalonsäure, Salze und Ester derselben siehe Heptan.

Synthese der *Fumarsäure* (Bischoff) s. pag. 185.

---

1) Berl. Ber. 13, 479.

Maleïnsäure aus α-Bibrompropionsäure s. pag. 164.

Die Beobachtungen von J. Ossipoff [1]) über Ester der Fumar- und Maleïnsäure, sowie über die Oxydation der Fumarsäure mittelst $KMnO^4$ wurden schon mitgetheilt [2]). O. [3]) hat ferner die Reduction der halogensubstituirten Fumar- und Maleïnsäure in saurer Lösung unternommen. Die Dibrombernsteinsäure lieferte auf diesem Wege Fumarsäure, die Producte der andern Reductionen sind noch nicht identificirt; O. sucht sich durch die Mittheilung namentlich das Gebiet zu wahren.

Durch die Oxydation der Maleïnsäure mittelst verdünnten Kaliumpermanganats erhielt S. Tanatar [4]) eine Säure, die er Trioxymaleïnsäure, $C^4H^4O^7$, nennt. Durch essigsaures Calcium wird das lösliche Kalksalz dieser Säure von gleichzeitig entstandener Oxalsäure getrennt. Die aus ihren Salzen abgeschiedene Säure ist eine farblose, dickflüssige, sehr saure Flüssigkeit, die im Exsiccator nach einiger Zeit theilweise erstarrt. Bei 110° geht sie unter Wasserverlust in eine teigartige blasige Masse über, die nach dem Erkalten fest, amorph und sehr spröde ist. Sie schmilzt bei 110° wieder zusammen, bei 180° beginnt die Zersetzung. Die amorphe Säure löst sich ausnehmend leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Ihre Salze sind in kaltem Wasser meist schwerlöslich; näher beschrieben sind die des Ba, Ca, Zn, Ag und Cd. Der aus Jodäthyl und dem Silbersalze der Säure erhaltene Diäthylester ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Durch Einwirkung von Chloracetyl wurde daraus der Diacetyltrioxymaleïnsäurediäthylester, $C^4(C^2H^5)^2(C^2H^3O)^2O^7$, in langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 48° erhalten. Die Constitution der Trioxymaleïnsäure schreibt T., von der Maleïnsäure nach Fittig's Formel $COOH_CH^2_C_COOH$ ausgehend, $COOH_C(OH)^2_CO_COOH$, nimmt also an, dass die zwei Hydroxylgruppen an ein und dasselbe C-Atom angelagert seien.

Die Versuche Tanatar's [5]), durch welche derselbe *Bioxyfumarsäure* erhielt, haben Aug. Kekulé und R. Anschütz [6]) wiederholt und können den experimentellen Theil vollständig bestätigen. Dagegen fanden sie, dass das Endproduct, die »Bioxyfumarsäure« Tanatar's, in jeder Hinsicht mit der gewöhnlichen Traubensäure identisch war.

---

1) Bull. soc. chim. **34**, 42, 43.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 214, 216.
3) Bull. soc. chim. **34**, 346; C.Bl. **11**, 647 aus Z. rusk. chim. obsč. **12**,
4) Berl. Ber. **13**, 1383.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 216.
6) Berl. Ber. **13**, 2150.

Beim Erhitzen von 2 Mol. *Mucobromsäure* mit 1 Mol. Brom auf 140—150° erhielt H. B. Hill [1]) neben einer kleinen Menge von Dibrombernsteinsäure, Dibrommaleïnsäureanhydrid und Brommucobromsäure [2]). Die Dibrommaleïnsäure wurde durch Analyse des in schönen rhombischen Tafeln krystallisirenden Barytsalzes und des explosibeln Silbersalzes identificirt. Das Anhydrid der Säure sublimirte beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in breiten glänzenden, bei 114—115° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und CS^2 leicht löslich sind. Die so aus der Mucobromsäure erhaltene Dibrommaleïnsäure erwies sich identisch mit der von Kekulé aus Bernsteinsäure dargestellten. Die Brommucobromsäure wurde durch die früher beschriebene Reaction mit Barytwasser (indigoblaue Färbung) nachgewiesen; der Schmp. 55,56°, den dieselbe zeigte, ist genauer, als der früher angegebene (52,56°). Im Anschluss hieran studirte H. die Einwirkung oxydirender Agentien auf die Mucobromsäure, deren Aldehydnatur ihm nach der angeführten Reaction wahrscheinlich ist. Weder Chromsäure, noch Salpetersäure oder Bromwasser lieferten befriedigende Resultate; dagegen wurde mit Silberoxyd das schon von Schmelz und Beilstein auf diesem Wege erhaltene bibrommaleïnsaure Silber gewonnen. Die Mucobromsäure ist nach H. als der Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure von Kekulé aufzufassen und gehört der Maleïnsäurereihe an.

Durch gelindes Erwärmen einer Mischung von Natriumäthylat und α-Chlorpropionsäureester erhielten Markownikoff und Krestownikoff [3]) den *Homo-Itaconsäureäthylester*, Sdp. unter 200°, neben Aethylmilchsäureäthylester und Aethylalkohol:

$$2(CH^3_CHCl_COOC^2H^5) + 2C^2H^5ONa = \begin{matrix} CH^3_C_COOC^2H^5 \\ \| \\ CH^3_C_COOC^2H^5 \end{matrix} + 2NaCl$$

$+ 2C^2H^5OH$. Durch Verseifung mittelst Salzsäure wurde die Homo-Itaconsäure, $C^6H^8O^4$, als in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallmasse vom Schmp. 170—171° erhalten. Halogene, Wasserstoffsäuren und nascirender Wasserstoff wirkten nicht ein.

Das *Anhydrid der Itaconsäure*, $C^5H^4O^3$, erhielten R. Anschütz und Wilhelm Petri [4]) durch Erwärmen eines Gemisches von trockner, gepulverter Itaconsäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Es ist ein farbloser, aus Eisessig in durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen auskrystallisirender Körper, der bei 68°

1) Berl. Ber. 18, 734.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 219.
3) Bull. soc. chim. 33, 536.
4) Berl. Ber. 18, 1539.

schmilzt und unter 30 Mm. Druck bei 139—140° siedet. Beim Erwärmen mit Wasser geht es unter Wasseraufnahme in Itaconsäure über, während es beim Erhitzen für sich bei 209—210° völlig farbloses Citraconsäureanhydrid liefert. Die Existenz dieses unter gewissen Bedingungen unzersetzt flüchtigen Itaconsäureanhydrids erklärt auch, nach R. Anschütz [1]) das Auftreten der nicht unzersetzt flüchtigen Itaconsäure unter den Producten der trockenen Destillation der Citronensäure. In der That gelang es A., durch geeignete Trennung der in der Vorlage gebildeten zwei Schichten und fractionirte Destillation der schwereren, das Itaconsäureanhydrid als Product der Destillation direkt nachzuweisen.

W. Markownikoff [2]) liess durch Isense die Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung auf itaconsaures Silber studiren. Es resultirte auch hier bei 68,5° schmelzendes, in durchsichtigen rhombischen Prismen krystallisirtes Itaconsäureanhydrid.

Bei der Einwirkung von Citrabibrompyroweinsäure auf feuchtes Silberoxyd in der Kälte erhielt Edm. Bourgoin [3]) statt des erwarteten Homologen $C^6H^8O^6$ der Weinsäure eine neue bromhaltige Säure, die *Bromcitraconsäure*, $C^5H^5BrO^4$. Dieselbe ist sehr löslich in Wasser und bildet eine farblose, wenig beständige, unkrystallisirbare Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether löslich ist. Das Kaliumsalz ist krystallinisch körnig und zerfliesslich. Das Silbersalz ist unlöslich, weiss und zersetzt sich rasch unter Bräunung an der Luft. Beim Kochen mit Silberoxyd bildet sich Bromcrotonsäure, $C^4H^5BrO^2$, vom Schmp. 63°.

Sättigt man die Bromcitraconsäure zur Hälfte mit Aetzkali, so scheiden sich Krystalle von Bromkalium ab, während die Lösung eine neue Säure $C^5H^4O^4$ enthält, welche nach dem Verdampfen unter einer Glocke mit H^2SO^4 eine dicke, zähe Flüssigkeit darstellt von saurem, wenig angenehmem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das weisse Silbersalz ist unlöslich. Dieselbe Säure bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von Bromcitraconsäure in niederer Temperatur. Für die neue Säure hat B. noch keinen Namen gewählt; er macht darauf aufmerksam, dass sie zwei H weniger als die Citraconsäure und ein O mehr als die Brenzschleimsäure enthält.

Zur Darstellung der *Tartronsäure* durch Oxydation des Glycerins kann man nach einer vorläufigen Notiz von G. Campani

1) Berl. Ber. **18**, 1541.
2) Berl. Ber. **18**, 1844.
3) Ann. chim. phys. [5] **19**, 283.

und D. Bizzarri [1]) ebensowohl Kaliumpermanganat als die von Sadtler hierzu gebrauchte Salpetersäure verwenden.

Durch Spaltung der durch Reduction von *Traubensäure* mittelst Jodwasserstoff dargestellten optisch inactiven Aepfelsäure [2]) mittelst Cinchonin erhielt G. J. W. Bremer [3]) rechts- und linksdrehende Aepfelsäure. Das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure wurde in das saure Ammonsalz übergeführt und dieses im Laurent'schen Halbschattenapparat untersucht; das spec. Drehungsvermögen ergab sich zu + 6,316°. Frühere Bestimmungen hatten für das linksdrehende saure Ammoniumsalz das Drehungsvermögen —6,369° bis — 6,31°, also genau die entsprechende Stärke des Drehungsvermögens nach links ergeben. Br. schlägt für die inactive Säure die Bezeichnung Paraäpfelsäure, für die rechtsdrehende: Antiäpfelsäure vor, wodurch ausgedrückt werden soll, dass letztere die entgegengesetzte Activität der in der Natur vorkommenden Säure besitzt.

Aepfelsäure aus α-Bibrompropionsäure s. pag. 164.

Die Linksdrehung, welche die freie *Aepfelsäure* zeigt, geht bei Erhöhung der Concentration, wie G. H. Schneider [4]) zeigte, durch den inactiven Zustand, welcher bei einem Gehalt von 34,24 % Aepfelsäure liegt, in Rechtsdrehung über. Für die wasserfreie Aepfelsäure wurde die Grösse der Rechtsdrehung = + 5,89° gefunden. Analog verhält sich das durch Erwärmen des sauren Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge Natronhydrat erhaltene Natriummalat. Hier zeigt eine Lösung von 47,43 % optische Inactivität, während dem wasserfreien Salze eine Rechtsdrehung von +15,2° zukömmt. Aehnliche Beobachtungen haben schon früher Biot [5]) und Arndtsen [6]) bei der Weinsäure gemacht. Schn. macht darauf aufmerksam, dass bei einmaliger Untersuchung einer Substanz auf ihr Drehungsvermögen möglicherweise gerade der neutrale Punkt getroffen und die Substanz demzufolge fälschlich für inactiv gehalten werden könne.

Inactive Aepfelsäure, synth. (Bischoff) s. pag. 185.

Ueber eine Arbeit von George H. Morris [7]), eine nähere Untersuchung der Oxypyroweinsäure Demarçay's, wurde bereits referirt [8]). Es mag hier bemerkt werden, dass statt »rauchender Salzsäure« in dem fragl. Referate zu lesen ist: rauchende Jodwasserstoffsäure«.

---

1) Gaz. ch. it. **10**, 489.
2) Vgl. Berl. Ber. **8**, 1594.
3) Berl. Ber. **13**, 351.
4) Berl. Ber. **13**, 620.
5) Ann. chim. phys. [3] **29**, 351, 366
6) Ann. chim. phys. [3] **54**, 415.
7) Ch. Soc. J. 1880, 6.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 218.

β-*Methyloxyglutarsäure*, $C^6H^{10}O^5$ (Sorokin [1])).

Ueber die Constitution der *Antimontartrate* haben F. W. Clarke und Helena Stallo [2]) Untersuchungen begonnen, aus welchen hervorgeht, dass in dem Brechweinstein eine Säure enthalten ist, welche sich von der orthoantimonigen Säure $Sb(OH)^3$ ableitet und durch Ersatz zweier Hydroxylgruppen durch den zweiwerthigen Rest $C^4H^4O^6$ entstanden gedacht werden kann. Die Formel für den Brechweinstein wäre sonach $Sb(C^4H^4O^6)OK$ und dieser das Kaliumsalz der »tartrantimonigen Säure«, $Sb(C^4H^4O^6)OH$. Eine mögliche Isomerie wäre denkbar durch Existenz einer von der metaantimonigen Säure sich ableitenden Säure, etwa $SbO_C^4H^4O^6_H$. Die für Antimonweinsäure gezogenen Schlüsse lassen sich vermuthlich auch für die entspr. Verbindungen des Cr, As B und $\overset{VI}{Fe^2}$ verallgemeinern.

Silberantimontartrat löst sich, wie Josiah P. Cooke [3]) fand, in 100 Thln. siedenden und etwas weniger als 500 Thln. Wasser von 15° (2,68—2,76 in 1000.) Die aus heisser Lösung erhaltenen Krystalle sind farblos und von brillantem Diamantglanze. Die Formel des Salzes ist nach C.: $(Ag)(SbO)(H^2)\equiv O^4\equiv C^4H^2O^2 + H^2O$. Die Krystalle werden am Lichte rasch geschwärzt und zersetzen sich sehr leicht beim Erhitzen, bei 200° mit schwacher Explosion. W. H. Melville führte Messungen der hemiëdrischen Krystalle aus.

Zur Herstellung der *Weinsäure-* und der *Traubensäureäther* empfehlen R. Anschütz und Amé Pictet [4]) nachstehendes Verfahren: Man übergiesst die gepulverte Säure mit dem gleichen Gewicht des betreffenden Alkohols und leitet unter Kühlung bis zur völligen Sättigung Salzsäure ein, lässt mindestens 24 Stunden stehen, saugt durch die von etwa ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen Luftstrom und befreit dieselbe durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck von Alkohol und wässriger Salzsäure. Hierauf setzt man die gleiche Menge Alkohol wie vorher zu, leitet von neuem Salzsäure ein und verfährt wie im Anfange. Die Operation kann zum dritten Male ausgeführt werden und liefert wiederum eine Quantität Aether. Der Rohäther wird durch Destillation im Vacuum gereinigt; Ausbeute bis 70 % der berechneten Menge. Dargestellt wurden nach dieser Methode der Methyl-, Aethyl- und Normalpropylester der gewöhnlichen Wein-

1) Bull. soc. chim. **34**, 226; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 219.
2) Berl. Ber. **18**, 1787; Amer. Ch. J. 2, 319.
3) Sill. amer. J. **19**, 393.
4) Berl. Ber. **18**, 1175.

säure, sowie der Methylester der Traubensäure. Der Rechtsweinsäuredimethylester, $C^2H^2(OH)^2(COOCH^3)^2$, ist eine stark lichtbrechende, geruchlose, dicke, süsslich schmeckende Flüssigkeit, die nach längerem Stehen oft plötzlich in eine harte, weisse, bei 48° schmelzende Krystallmasse übergeht. Der feste Aether ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol und krystallisirt daraus. Spec. Gew. des flüssigen Esters bei 15° = 1,3403; Sdp. bei 23 Mm. 163°, bei Normaldruck 280°. Der entsprechende Aethylester ist eine farblose, träge, nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2097 bei 14° und dem Sdp. 162° bei 19 Mm. oder 280° bei Normaldruck. Der Rechtsweinsäuredinormalpropylester, $C^2H^2(OH)^2(COOCH^2_CH^2_CH^3)^2$, gleichfalls eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 181° (23 Mm.) oder bei 303° unter Normaldruck; sein spec. Gew. ist bei 17° = 1,1392. Das molekulare Drehungsvermögen [1]) zeigt zwischen dem Methyl- und Aethylester nahezu dieselbe Differenz (12,13), wie zwischen letzterm und dem Normalpropylester (12,90). Der Traubensäuredimethylester bildet eine weisse, bei 85° schmelzende und bei 282° siedende Krystallmasse. Die alkoholische Lösung ist optisch inactiv.

Nachfolgende Anhydride erhielten R. Anschütz und Amé Pictet [2]) durch Einwirkung von Säurechloriden auf Rechtsweinsäure und Traubensäure. *Diacetylrechtsweinsäureanhydrid*, $C^2H^2(O_C^2H^3O)^2{=}C^2O^3$, bei 125—129° (Perkin 126°) schmelzend; die Benzollösung ist stark rechtsdrehend. Dibenzoylrechtsweinsäureanhydrid bildet kleine, weisse, in Alkohol, Chloroform und Benzol lösliche Nadeln, die bei 174° schmelzen. Diacetyltraubensäureanhydrid schmilzt bei 122—123° und ist, wie auch seine wässerige Lösung, optisch inactiv.

Zur Reindarstellung der *Bioxyfumarsäure* bietet nach S. Tanatar [3]) das Nickelsalz das beste Mittel. Das durch längeres Digeriren der rohen Säure mit frisch gefälltem Nickeloxydul erhaltene Salz krystallisirt beim Erkalten in schönen, grünen, gutausgebildeten Krystallen, während das Nickelsalz der Oxalsäure ganz unlöslich, das der Fumarsäure sehr leicht löslich ist, wodurch die Entfernung dieser beiden Säuren sehr leicht gelingt.

Isotrichlorglycerinsäure s. deren Amid.

---

1) Die in der oben citirten Abhandlung angegebenen Werthe sind später (Berl. Ber. 18, 1538) durch Zuziehung des spec. Gew. zur Berechnung berichtigt worden.
2) Berl. Ber. 18, 1178.
3) Berl. Ber. 18, 159.

Ueber eine *neue Säure der Reihe* $C^nH^{2n-4}O^6$ machen A. Bauer und M. Gröger [1]) vorläufige Mittheilung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure wurde eine Monochlorkorksäure, $C^6H^{11}Cl(COOH)^2$, erhalten, welche durch successive Behandlung mit Cyankalium und Kalihydrat eine gut krystallisirende, vorläufig noch unbenannte Säure $C^6H^{11}(COOH)^3$ lieferte, deren Studium fortgesetzt wird.

Eine fünfte isomere *Säure der Formel* $C^6H^{12}O^7$ hat M. Hönig [2]) erhalten und dieselbe Paragluconsäure genannt. Dieselbe wird dargestellt, indem man die Gluconsäure [3]) bei gewöhnlicher Temperatur mit dem 2—3fachen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30 bis zur völligen Lösung behandelt. Man neutralisirt sodann mit Ammoniak und verdunstet auf dem Wasserbade. Sobald die Flüssigkeit sich in zwei Schichten scheidet, lässt man erkalten und erhält so klinorhombische Krystalle des paragluconsauren Ammoniums, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Säure wird aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und stellt eine farblose, stark sauer schmeckende, syrupdicke Flüssigkeit dar, die in Alkohol unlöslich ist. Das Ammonium- und das Kaliumsalz sind krystallisirt zu erhalten, das Barium- und Calciumsalz sind dagegen amorph. Die neue Säure unterscheidet sich von ihren Isomeren, der Glucon-, Dextron- und Mannitsäure, namentlich durch die krystallisirbaren Alkalisalze, wogegen die Erdalkalisalze der Paragluconsowie der Mannitsäure amorph sind. Die Constitution dieser Säure ist noch nicht aufgeklärt.

In analoger Weise, wie früher Max Gruber [4]) aus Protokatechusäure und N^2O^3 *Carboxytartronsäure* erhielt, gelang es L. Barth [5]), dieselbe Säure aus Brenzkatechin und N^2O^3 darzustellen. Ausser dem schon von Gruber beschriebenen Natronsalze wurde neutrales carboxytartronsaures Barium, $C^4HBa^3O^7 + 1^1/_2 H^2O$, als voluminöser, weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten. Durch die Entstehung dieser Säure, die als niederes Homologes der Citronensäure aufzufassen ist, aus Brenzkatechin erachtet B. den Beweis für erbracht, dass das Carboxyl der Protocatechusäure bei Entstehung der Carboxytartronsäure keine Rolle spielt. Die Bildung dieser Säure aus dem Benzolkern lässt sich nach

1) Ch. Z. 1880, 508; Wien. Monatsh. 1880, 1, 509.
2) Bull. soc. chim. 34, 501; Wien. Monatsheft 1880, 1, 48.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 222.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 221; 396; 1878, 364.
5) Wien. Monatsh. 1880, 1, 869.

Barth nur ungezwungen deuten durch die Annahme, dass ein Kohlenstoffatom mit drei andern, durch Oxydation in Carboxyle verwandelten Kohlenstoffatomen verbunden ist und dass es diese Bindung schon im Kohlenstoffkern besass, dass man mithin als Constitutionsformel des Benzols die Prismenformel oder neun einfache Bindungen annehmen müsse, wie dies ja auch Thomsen auf anderem Wege gefunden hat.

Für die fabrikmässige Darstellung der *Citronensäure* gibt ein Anonymus [1]) praktische Rathschläge.

Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf symmetrisches Dichloraceton erhielten E. Grimaux und P. Adam [2]) ein Dichloracetoncyanhydrin, das bei der Behandlung mit starker Salzsäure in Dichloroxyisobuttersäure überging: $CH^2Cl_COHCN_CH^2Cl + 2H^2O + HCl = NH^4Cl + CH^2Cl_COH(COOH)_CH^2Cl$. Diese Säure wurde aus Aether in durchsichtigen, bei 90—92° schmelzenden Tafeln krystallisirt erhalten; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und ist bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbar. Wird ihre wässrige Lösung durch kohlensaures Natrium neutralisirt und mit 2 Mol. Cyankalium erhitzt, so resultirt neben Chlorkalium das dicyanoxyisobuttersaure Kalium, $CH^2CN_COH(COOK)_CH^2CN$, aus dem durch Sättigen mit Salzsäuregas, 15stündiges Erhitzen im Wasserbade und Behandeln mit Kalkmilch das Kalksalz der Citronensäure erhalten wird: $CH^2CN_C(OH)(COOK)_CH^2CN + 4H^2O + 3HCl = 2NH^4Cl + KCl + CH^2COOH_C(OH)(COOH)_CH^2COOH$. Zu dieser *Synthese der Citronensäure* bemerkt E. v. Meyer [3]), dass Glutz und Fischer [4]) sich mit den Chlor- und Cyanacetonen früher schon beschäftigt haben und die Ideen schon damals aussprachen, welche jetzt zur Synthese der Citronensäure führten.

Hierzu bemerkt Gustav Andreoni [5]), dass auch er mit Versuchen zur *Synthese der Citronensäure* beschäftigt sei, aber einen ganz anderen Weg dazu gewählt habe. Er sei von der Einwirkung des Monobromessigsäureesters auf das aus dem Triäthylester der Aepfelsäure durch Behandlung mit 1 Mol. Natrium erhaltene Product ausgegangen und habe muthmasslich Aethylcitronensäure erhalten. Aug. Kekulé [6]) theilt mit, dass er, in Gemeinschaft mit Anschütz, ebenfalls Bromessigsäureester auf das Natriumderivat

---

1) Monit. scient. [3] **10**, 1328.
2) Compt. rend. **90**, 1252; J. pr. Ch. [2] **22**, 105; vgl. a. Bull. soc. chim. **33**, 546; Arch. Pharm. [3] **17**, 469.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 107. Anm. I.
4) J. pr. Ch. [2] **4**, 52.
5) Berl. Ber. **13**, 1394.
6) Berl. Ber. **13**, 1686.

des Acetyläpfelsäurediäthylesters einwirken liess und sehr wahrscheinlich auf diesem Wege Citronensäure erhalten habe.

In der Moosbeere, der Frucht von Vaccinium macrocarpon, hat Ferdinand [1]) einen Gehalt von 1,41 % *Citronensäure* nachgewiesen. Andere Pflanzensäuren fehlen.

Ueber das Verhalten von Phosphaten gegen citronensaures Ammonium machen A. Grupe und B. Tollens [2]) vorläufige Mittheilungen. Hiernach scheint es, dass die mit Ammoniumcitrat behandelten Phosphate sich unter Bildung von citronensaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonium lösen, wobei übrigens der behauptete Unterschied in der Wirkung auf $CaHPO^4$ und $Ca^3(PO^4)^2$ nicht besteht, indem auch das Triphosphat in erheblicher Menge in Lösung geht. Die Bestimmung der Phosphorsäure in dieser Lösung durch direkte Fällung mittelst Magnesiumgemisch wird nur bei zweimaliger Fällung genau und wenn das Dreifache der berechneten Magnesiamenge zugegeben wird.

Beiträge zur Kenntniss und Darstellung von *Borcitraten* gibt Edmund Scheibe [3]). Die Abhandlung enthält die Beschreibung der Borcitrate von Magnesium, deren drei beschrieben werden, nämlich a) triborcitronensaures Magnesium $(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + (B^3H^3O^6)^2$; b) diborcitronensaures Magnesium $(C^6H^7O^7)^2Mg^2 + (B^2H^2O^4)^2$ und c) monoborcitronensaures Magnesium, $(C^6H^7O^7)^2Mg + (BHO^2)^2$. Analog zusammengesetzt sind drei Lithiumsalze, drei Natrium-, drei Ammonium- und drei Kaliumsalze, endlich Doppelverbindungen des Eisenoxyds mit den Borcitraten der fixen Alkalien.

Nach H. P. Madsen [4]) soll Magnesia borocitrica ein kräftiges Lösungsmittel für Harnsäure (70 %) sein. Die Bereitung geschieht durch Lösen von 2 Theilen Citronensäure und Zusatz von 1 Theil Magnesiumcarbonat und 2 Theilen Borax. Bei freiwilliger Verdunstung wird das Salz in durchscheinenden Blättchen erhalten. E. Ludwig [5]) dagegen kann, auf Grund von Controlversuchen, die auflösende Wirkung des Salzes auf Harnsäure-Concretionen nicht bestätigen.

Ketonsäuren. *Substituirte Acetessigester* und Derivate derselben hat Max Guthzeit [6]) dargestellt. Durch Einwirkung von normalprimärem Octylalkohol auf Natracetessigester wurde Octylacetessig-

---

1) Arch. Pharm. [3] **17**, 318.
2) Berl. Ber. **13**, 1267.
3) Ph. Z. Russl. **19**, 513; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 222.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 152.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 228.
6) Ann. Ch. **204**, 1.

ester als leichtes, wasserhelles Oel erhalten, das bei 280—282° siedet und bei 18,5° ein spec. Gew. von 0,9354 gegen Wasser von 17,5° zeigt. Die Verseifung mit Alkali lieferte, wie nach Analogien erwartet wurde, Octylaceton und Octylessigsäure. Das Octylaceton war Methylnonylketon vom Sdp. 224—226° und erstarrte bei + 6° zu einer weissen Masse. Auch der Geruch bewies unzweifelhaft seine Identität mit dem Methylnonylketon des Rautenöls. Die Octylessigsäure oder normale Caprinsäure erstarrte in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die bei 29,5—30° schmolz und bei 265—267° (uncorr.) siedete. Durch ihre Eigenschaften und namentlich auch durch die Uebereinstimmung ihres Barium-, Calcium- und Silbersalzes, sowie des Aethylesters erwies sie sich als identisch mit Fischer's u. a. Caprinsäure. Der Dioctylacetessigester, in bekanneter Weise dargestellt, bildet ein unter 90 Mm. Druck bei 263 bis 265° übergehendes, leichtes, farbloses Oel, das bei normalem Druck zwischen 340 und 342° (uncorr.) siedet. Als Spaltungsproducte mit Kalihydrat wurden erhalten Dioctylaceton, als farbloses, schwach und angenehm riechendes Oel, das bei 325—330° überging, und Dioctylessigsäure oder Isostearinsäure. Dieselbe schmilzt bei 38,5°, also weit niedriger als die ihr isomere Stearinsäure (Schmp. 69,1°); sie bildet farblose, durchsichtige Blättchen oder eine schuppig krystallinische Masse. Von den nicht leicht rein und neutral zu erhaltenden Salzen wurden das des Bariums und des Silbers analysirt. Der Aethylester siedet unter 100 Mm. Quecksilberdruck bei 275—280° und stellt ein farbloses, leichtes Oel dar, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, während der Ester der gew. Stearinsäure noch bei 33° fest ist.

Von den *Ketonsäuren R_CO_COOH der Fettreihe* haben L. Claisen und E. Moritz [2]) die der Acetylameisensäure homologe Propionylameisensäure, $CH^3\text{_}CH^2\text{_}CO\text{_}COOH$, dargestellt. Durch längeres Erhitzen von Propionylchlorid mit Cyansilber auf 100° wurde das Propionylcyanid, $C^3H^5O\text{_}CN$, als farblose, leichte, dem Acetylcyanid ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 108—110° erhalten. Ein Polymeres $(C^3H^5O\text{_}CN)^2$, das bei höherer Temperatur übergeht, bildet ein farbloses, ziemlich dickes, bei 210—213° siedendes Liquidum von eigenthümlich lauchartigem und zugleich an Benzoëäther erinnernden Geruch. Durch Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht Propionylameisensäureamid, $(C^3H^5O)CO\text{_}NH^2$, das durch Sublimiren oder Umkrystallisiren aus Aether in hübschen

2) Berl. Ber. 13, 2121; Ch. Soc. J. 1880, 691.

flachen Prismen und Blättchen erhalten wird, die bei 116—117° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösen. Durch Behandlung des Cyanids mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether wird die Propionylameisensäure, als farbloses, etwas dickflüssiges, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Liquidum von eigenthümlichem, lange anhaftendem, der Brenztraubensäure ähnlichem Geruche erhalten. Sie siedet unter 25 mm Druck bei 74—78°, das spec. Gew. bei 17,5°, gegen Wasser von gleicher Temperatur, ist 1,2000. Das Silbersalz krystallisirt in glatten, büschelig vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich sind und sich beim Kochen zersetzen. Das Bariumsalz $(C^3H^5O_COO)^2Ba + H^2O$, bildet kleine flache Prismen oder Blättchen, die in kaltem Wasser nicht eben leicht löslich sind. Die übrigen, nicht genauer untersuchten Salze sind grösstentheils leicht löslich in Wasser. Nascirender Wasserstoff führt die Säure in α-Oxybuttersäure über.

Zink und Jodallyl wirken auf Acetessigester und Diäthylacetessigester nach O. Hofmann [1]) in der Weise, dass nicht der Sauerstoff, sondern der Wasserstoff der zwischen den beiden CO-Gruppen liegenden Gruppe CH^2 durch Allyl ersetzt wird. Es entstehen aus dem Acetessigester als vorwiegende Producte sowohl Allylacetessigester als auch Diallylacetessigester. Diäthylacetessigester lieferte bei gleicher Behandlung Diäthylessigsäureäthylester nebst Zersetzungsproducten. Es hat sich somit ergeben, dass diese Reaction bei den substituirten Acetessigestern nicht in der von Saytzeff bei dem Essigester beobachteten Weise verläuft.

Ueber *Diallylacetessigester* und seine Derivate wurde schon berichtet [2]). Carl Wolff [3]) hat nunmehr auch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Ester untersucht. Während Kaliumpermanganat nur Oxalsäure lieferte, wurde mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in der That die erwartete Tricarballylsäure erhalten.

Heptylacetessigester s. Heptan.

FURFURGRUPPE.

Unter den Producten der trockenen Destillation des Fichtenholzes, in dem sogenannten »Holzöl«, konnte Albert Atterberg [4]) mit grosser Wahrscheinlichkeit *Furfuran* und ein Homologes des-

1) Ann. Ch. 201, 73.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 210.
3) Ann. Ch. 201, 45.
4) Berl. Ber. 13, 879.

selben, das er nach seinem Ursprung »Sylvan« nennt, nachweisen. Während die meisten Fractionen, welche sich bei der Destillation des Holzöles ergaben, Gemische darstellten und sich einem genauern Studium entzogen, konnte das Furfuran durch das charakteristische Verhalten gegen Salzsäure, welche es als unlösliches, graugrünes Pulver abscheidet, erkannt werden. Das Sylvan, C^5H^6O, fand sich in dem bei 63—63,5° siedenden Theile des Destillats. Reagentien wirken auf das Sylvan vorwiegend polymerisirend ein und bilden meist schmierige Producte. Kaliumpermanganat in wässriger Lösung bildet Essigsäure, was auf die Anwesenheit einer Methylgruppe schliessen lässt. Trockenes Chlorwasserstoffgas bildet eine bei 235° siedende Flüssigkeit, die chlorfrei ist und der Formel $C^{15}H^{16}O^2 = 3C^5H^6O + H^2O$ zu entsprechen scheint. Brom reagirt unter Entzündung; die Producte konnten nicht erkannt werden. Die über 65° siedenden Fractionen dürften noch höhere Homologe des Furfurans enthalten. Das Sylvan verhält sich zu dem von Weidel und Ciamician dargestellten Homopyrrol, wie das Furfuran zum Pyrrol. In seinem Verhalten gegen Luft und Säuren entspricht das Sylvan dem Homopyrrol völlig.

Aus *Furfurol* und *Acetaldehyd* (oder Paraldehyd) hat J. G. Schmidt [1]) ein Condensationsproduct, das *Furfuracroleïn* erhalten, indem er eine Mischung beider Aldehyde mit stark verdünnter Natronlauge auf 40—60° erwärmte, später mit Säure schwach übersättigte und dann mit Wasserdämpfen destillirte. Das hierbei übergehende Oel wurde alsdann für sich bis gegen 210° erhitzt, wobei das neue Aldehyd zurückblieb, welches alsdann krystallinisch erstarrte. Das *Furfuracroleïn*, $C^4H^3O_CH{=}CH_CHO$, krystallisirt in langen Nadeln; Schmp. 51°. Es gibt alle charakteristischen Reactionen auf Aldehyde. Bei Oxydation liefert es Furfuracrylsäure. Seine Bildung erfolgt analog der des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd. Im Anschluss an diese Mittheilung Schmidt's macht V. Meyer [2]) einige Bemerkungen über *Aldehydreactionen*, als deren beste er das zuerst von H. Schiff und dann von Caro empfohlene Verhalten einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung gegen Aldehyde (Rothfärbung) bezeichnet. Aus dem Umstande, dass Chloral diese Aldehydreaction gibt, Chloralhydrat aber nicht, schliesst V. M., dass letzteres ein zweisäuriger Alkohol sei, ebenso ergebe sich aus dem Nichteintreten der Rothfärbung beim Zusammenkommen von Zuckerarten mit schwefligsaurer Fuchsinlösung, dass diese keine

---

1) Berl. Ber. 18, 2342. 2) Berl. Ber. 18, 2343. Anm.

Aldehyde seien. V. M. ist eher geneigt sie für Ketonalkohole zu halten. Bei dieser Gelegenheit bespricht V. M. auch die Oxydation des Traubenzuckers zu Gluconsäure, des Benzoylcarbinols zu Mandelsäure und des Acetonalkohols zu Milchsäure.

Hugo Schiff [1]) beschreibt in ausführlicher Abhandlung die *Farbstoffbasen aus Furfurol.* Er liess Furfurol auf Diphenylamin, m-Nitroanilin, p-Amidophenol, m-Toluylendiamin, Benzidin, m-Amidobenzoësäure, Amidocuminsäure und auf zwei Amidosalicylsäuren einwirken und erhielt so eine Anzahl gefärbter Verbindungen. Aus Amidoderivaten der Fettreihe und Furfurol wurden keine gefärbte Verbindungen erhalten.

Um *Carboxylderivate des Pyrrols* darzustellen, versuchte G. L. Ciamician [2]) die Oxydation des Homopyrrols und des Methylhomopyrrols, ohne jedoch die gewünschten Resultate zu erhalten. Es entstanden bei Oxydation des Homopyrrols durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, CO^2, H^2O, Essigsäure, NH^3 und eine geringe Menge nicht flüchtiger, stickstoffhaltiger Säuren, die keine Carbopyrrolsäuren waren. Durch Einwirkung von CO^2 auf Kaliumpyrrol erhielt G. L. C. dagegen die gewünschte Carbonsäure. Dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln; Schmp. 161—162° (partielle Zersetzung). Zum Unterschied der aus *Pyrocoll* (siehe dieses) von Weidel und Ciamician dargestellten und als α-Carbopyrrolsäure bezeichnete Säure, mit welcher die vorliegende Säure nur isomer ist, nennt sie G. A. C. β-*Carbopyrrolsäure.* Ihr Bariumsalz krystallisirt in dicken, glänzenden Nadeln. Aus Homopyrrolkalium und CO^2 konnte analog eine *Homocarbopyrrolsäure* dargestellt werden. Trägt man Homopyrrol in schmelzendes Kali ein, so entsteht Carbopyrrolsäure, welche bei 175—180° schmilzt und wie es scheint ein Gemenge der α- und β-Säure ist. Auch die Reaction von Chloroform, von Bromessigsäureäthylester, sowie von Brom auf Pyrrolkalium wurde studirt.

Ueber die Producte der Schwefelsäureabspaltung des Diacetsuccinsäureesters, Carbopyrotritarsäure und *Pyrotritarsäure,* G. H. U. Harrow [3]). C. Böttinger [4]) erhielt *Uvinsäure* (Pyrotritarsäure) reichlich beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit trocknem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 140°. Wird conc. Schwefel-

1) Ann. Ch. **201**, 355; Gaz. ch. it. **10**, 60; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 217; 1878, 242.

2) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 624.

3) Ann. Ch. **201**, 141; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1878, 216.

4) Berl. Ber. **13**, 1969.

säure mit einer Spur Uvinsäure erwärmt so nimmt sie eine dunkelkirschrothe Farbe an. Chloracetyl wirkt bei 100° nicht auf Uvinsäure ein.

ORGANISCHE STICKSTOFF-, PHOSPHOR-, ARSEN-VERBINDUNGEN.

AMINE.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf *Aminbasen* unter Bildung von Amidoestern ein. L. Schreiner[1]) erhielt auf diese Weise aus Methylamin und Chlorkohlensäureäthyläther den Methylamidoameisensäureäther, Sdp. 170°, und durch entsprechende Reactionen: Aethylamidoameisensäureäther vom Sdp. 175—176°, sowie die Propyl- und Dimethyl-Amidoameisensäureester, von denen der erstere bei 186°, der letztere bei 139—140° siedet. Sämmtliche vier Verbindungen sind Flüssigkeiten, während doch die Urethane feste Körper sind; der niedrige Siedepunkt der Dimethylverbindung im Vergleich zu dem der übrigen ist sehr auffallend.

Die *Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat* haben Peter Claesson und Carl F. Lundvall[2]) einer erneuten Untersuchung unterworfen. Methylsulfat und Ammoniak lieferten, je nachdem das eine oder das andere im Ueberschuss vorhanden war, entweder nur methylätherschwefelsaures Methylamin oder neben diesem grosse Mengen methylätherschwefelsaures Ammoniak und methylätherschwefelsaures Tetramethylammonium. Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsulfat waren ätherschwefelsaures Ammoniak, ätherschwefelsaures Aethylamin und ätherschwefelsaures Tetraäthylammonium. In demselben Sinne wie Ammoniak reagiren die organischen Aminbasen. Ist die Aminbase im Ueberschuss, so entsteht nur das ätherschwefelsaure Salz einer Basis, die ein Alkoholradikal mehr enthält als die Basis, von der ausgegangen wurde. Ist Sulfat im Ueberschusse, so werden auch ätherschwefelsaure Salze höher substituirter Basen vorzugsweise Ammoniumbasen erhalten. Untersucht wurde die Einwirkung von Methylsulfat und Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Anilin, Dimethylanilin, p-Toluidin, o-Toluidin, Tribenzylamin, sowie von Aethylsulfat mit den entsprechenden Aminen. Die

1) J. pr. Ch. [2] **21**, 124. 2) Berl. Ber. **13**, 1699.

Untersuchung ergab somit, dass die neutralen Aether der Schwefelsäure sich gegen Ammoniak und Aminbasen analog denen der Salzsäure und Salpetersäure verhalten.

Die Untersuchungen Rudneff's [1]) über *Amine mit tertiären Alkoholradikalen* und über *Senföle mit tertiären Radikalen* wurden bereits erwähnt [2]).

Platincyandoppelverbindungen des Aethylamins, Di- und Triäthylamins (K. Scholz) siehe Cyanverbindungen.

Ueber neue *Bildungsweisen von Diaminen* berichten A. Bernthsen und F. Szymanski [3]). Die von der Theorie vorausgesagten durch Reduction der Amidine zu erwartenden Diamine $R_CH\langle^{NHR'}_{NR''R'''}$ boten im Falle des Gelingens auch die Aussicht dar, von B's unsymmetrischen Amidinen zu unsymmetrischen Diaminen $R_CH\langle^{NH^2}_{NR'R''}$ zu gelangen. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzenylmonophenylamidin lieferte in der That ein bei 223—224,5° schmelzendes, salzsaures Salz, dessen Analyse der Formel $C^{13}H^{14}N^2 \cdot HCl$ entsprach und aus dem das freie Benzylidenmonophenyldiamin $C^6H^5_CH\langle^{NH^2}_{NHC^6H^5}$, das bei 114,5—115° schmolz und unzersetzt destillirbar war, erhalten wurde. Die Ausführbarkeit der oben angedeuteten Reaction ist somit nachgewiesen.

Zur Auffindung der *Methylamine* im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat destillirte Louis Julius Eisenberg [4]) dasselbe, nach Abscheidung des Salmiaks durch Behandeln mit Alkohol und Aether, unter Zusatz von concentrirter Kalilauge. Die Destillate wurden in Salzsäure aufgefangen und durch Platinlösung gefällt. Durch mehrmalige Reinigung, durch Auskochen mit Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche, wie auch eine von Ditscheiner vorgenommene Messung bestätigte, mit dem Hofmannschen Trimethylaminchloroplatinat identisch waren. Nach Abscheidung des Platins durch Schwefelwasserstoff lieferte Eindampfen das Trimethylaminchlorhydrat als krystallinische, hygroskopische Masse. Die Trennung von den entsprechenden Verbindungen des Mono- und Dimethylamins gründet sich demnach auf die Unlöslichkeit der Platintriverbindung in absolutem Alkohol, während die Löslich-

1) Bull. soc. chim. **33**, 297, 300.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 231.
3) Berl. Ber. **18**, 917.
4) Ann. chem. **205**, 139; Berl. Ber. **13**, 1667.

keit dieser Verbindungen in Wasser sich gerade umgekehrt verhält. E. ist damit beschäftigt, die Alaune der Methylamine darzustellen.

Erhitzt man 1 Mol. Methylnitrat mit 1 Mol. in Methylalkohol gelösten Ammoniaks, so erhält man nach E. Duvillier und A. Buisine[1]) hauptsächlich *Monomethylamin* neben einer kleinen Menge Dimethylamin und einer Spur von Trimethylamin. Wählt man statt des Ammoniaks Monomethylamin, so erhält man als Hauptprodukt Tetramethylammoniumnitrat, ebenso mit Dimethylamin. Dasselbe bildet grosse Blätter, die ohne Rückstand mit gelblicher Flamme verbrennen. Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten, als Brommethyl und Jodmethyl statt des Nitrats auf Monomethylamin in holzgeistiger Lösung einwirkten[2]). Auch hier wurde das gewünschte Dimethylamin nicht erhalten, wesshalb Verf. als billigste Quelle hierfür immer noch das käufliche Trimethylamin empfehlen[3]). Dagegen lassen sich in der Aethylreihe sämmtliche vier Verbindungen in grossen Quantitäten leicht erhalten[4]), wenn man Chloräthyl auf ein Gemenge der nach Hofmann aus Chloräthyl und Ammoniak erhaltenen äthylirten Basen einwirken lässt. Es bilden sich die vier Basen etwa in nachstehendem Verhältniss: Triäthylamin 4 Theile, Diäthylamin 2 Theile, Monäthylamin 2 Theile, Teträthylammoniumhydrat 1 Thl.

Ueber das Verhalten des wässrigen *Dimethylamins gegen Metallsalzlösungen* macht Camille Vincent[5]), der aus den Destillationsproducten der Rübenschlempe dasselbe in völliger Reinheit abschied, Mittheilung. Die Reactionen des Dimethylamin's unterscheiden sich häufig von denen des Ammoniaks, des Mono- und Trimethylamins. Angegeben ist das Verhalten des Trimethylamins gegen Lösungen der Salze des Mg, Be, Zr, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{VI}{Fe^2}$, $\overset{VII}{Cr^2}$, $\overset{II}{Mn}$, Co, Ni, UrO, Zn, Cd, $\overset{II}{Sn}$, $\overset{IV}{Sn}$, Sb, Bi, Pb, Cu, Hg, Ag, Pd, Au und Pt.

Ueber amidartige Derivate des *Hydroxylamins* handeln zwei Aufsätze von O. Gürke. In dem ersten[6]) werden nähere Mittheilungen über Aethylhydroxylamin gemacht. Dasselbe wird als Chlorhydrat aus dem Aethylbenzhydroxamsäureäther, $N(C^7H^5O)\cdot$

1) Compt. rend. **90**, 872.
2) Compt. rend. **90**, 1426.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 228.
4) Compt. rend. **91**, 173.
5) Bull. soc. chim. **33**, 156; Z. anal. Ch. **19**, 479.
6) Ann. Ch. **205**, 273.

$(C^2H^5)^2 \cdot O$, (Sdp. 244° bei 755 mm, spec. Gew. 1,0258 bei 17°) durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Aether gewonnen; es schmilzt bei 128°. Salzsäure zersetzt bei 150° in Chloräthyl und Hydroxylaminchlorhydrat; Silbersulfat und -oxalat liefern die entsprechenden sauren Salze. Das freie Aethylhydroxylamin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht ammoniakähnlichem Geruch, die bei 80° siedet, mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss mischbar ist und bei 7,5° ein spec. Gew. von 0,8827 besitzt. Natrium zersetzt unter Ammoniakentwicklung, verschiedene Metallsalze werden durch dasselbe gefällt. In der zweiten [1]) Abhandlung werden als Beiträge zur Kenntniss der sog. physikalischen Isomerie die α- und β-Dibenzhydroxamsäureäthylester und α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure besprochen. Der α-Dibenzhydroxamsäureäthylester $N(C^7H^5O)^2C^2H^5O$ schmilzt bei 58° und hat ein spec. Gew. von 1,2433 bei 18,4°; der entsprechende β-Ester bildet tafelartige Krystalle, die bei 63° schmelzen und das spec. Gew. 1,2395 bei 18,4°; durch Zusammenschmelzen gehen die beiden Modificationen nicht ineinander über. Kalilauge liefert aus beiden Estern zwei verschiedene Aethylbenzhydroxamsäuren. Während die α-Säure bei 53,5° schmilzt und ein spec. Gew. von 1,209 hat, ist der Schmp. der β-Säure 67,5—68°, ihr spec. Gew. 1,185. Die Umwandlung der einen Modification in die andere gelang auch hier nicht, die Umsetzungsproducte von α- und β-Säure sind, wie auch die der Ester unter einander, identisch. Verschieden von beiden ist Waldstein's [2]) Benzhydroxamsäureäthylester $N(\overset{1}{C^7H^5O})(\overset{2}{C^2H^5})\overset{3}{H}O$. In einer Schlussbemerkung äussert Lossen, dass er die Isomerie dieser α- und β-Ester und -Säuren für eine physikalische halte, obgleich die Ueberführung einer Modification in die andere in andern Fällen sich leicht vollziehe.

Zur Darstellung der *Amylamine* des inactiven Amylalkohols liess R. P. Plimpton [3]) auf das aus demselben dargestellte inactive Chlorid bei 150° alkoholisches Ammoniak einwirken. Das inactive Amylamin siedet bei 96,5° (766 Mm.), das spec. Gew. bei 22,5° ist = 0,7517. Das Chlorhydrat ist sehr löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether; es lieferte ein Platin- und ein Goldsalz. Die entsprechenden Di- und Triamylamine finden sich in

---

1) Ann. Ch. **205**, 279.
2) Ann. Ch. **181**, 384.
3) Compt. rend. **91**, 433.

den Rückständen von der Bereitung des Monamin's; da die Chlorverbindung des Diamylamin's in Aether unlöslich ist, die der Triverbindung aber löslich, ist eine Trennung ermöglicht.

Das *Diamylamin* siedet bei 185°, das Chlorhydrat bildet wenig lösliche, prächtige Platten. Das Triamylamin siedet bei 237° (uncorr.); es ist eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, löslich in Alkohol und Aether. Die Ausbeute betrug aus 1 Kilo Chorid 15—20 gr Amylamin, 150 gr Diamylamin und ungefähr 130 gr Triamylamin.

Isopropylenneurin, $NC^3H^6(CH^3)^3OH$, erhielt H. F. Morley [1]) durch Erhitzen einer Trimethylaminlösung mit Isopropylenchlorhydrin auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden. Das resultirende Propylenneurinchlorid wurde in das Platinsalz übergeführt und dieses analysirt. Das Chlorid bildet farblose, äusserst zerfliessliche Krystalle, die sich an der Luft bräunen. Silberoxyd liefert die Base als stark alkalischen, nicht krystallisirbaren Syrup.

Methylirte Dioxäthylenamine erhielt H. F. Morley [2]) durch Einwirkung von Mono- und Dimethylamin auf Chlorhydrin. Das Platinsalz des Monomethyldioxäthylenamins bildet prachtvolle, orangerothe Prismen der Formel $C^{10}H^{28}N^2O^4PtCl^6$; das des Dimethyldioxäthylenamins hellgelbe kleine Krystalle der Zusammensetzung $C^{12}H^{32}N^2O^4PtCl^6$.

Das *Chitin*, für dessen Zusammensetzung Georg Ledderhose [3]) die Formel $C^{15}H^{26}N^2O^{10}$ als richtigste annimmt, spaltet sich beim Erhitzen mit conc. HCl in salzsaures *Glykosamin* und Essigsäure [4]). Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung des salzsauren Glykosamins theilt L. nun Näheres mit. Zur Darstellung verwendet man zweckmässig Hummerschalen und behandelt diese direct mit HCl. Wenn sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle zeigen, lässt man das salzsaure Glykosamin unter Umrühren auskrystallisiren und krystallisirt dann nochmals aus Wasser um. Man erhielt so das salzsaure Glykosamin in farblosen, hell glitzernden Krystallen, die von Bücking gemessen wurden; sie sind monosymmetrisch mit Hemimorphie nach der Symmetrieaxe. In Wasser sind sie sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich; der Geschmack ist anfangs deutlich süss, geht aber in einen bittern, salzigen Nachgeschmack über. Die Lösung reagirt sauer, reducirt stark

1) Berl. Ber. 13, 1805; Compt. rend. 91, 333.
2) Berl. Ber. 13, 222; Ch. Soc. J. 1880, 226.
3) Z. phys. Ch. 4, 139.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 509.

und dreht die Polarisationsebene nach rechts, ist aber mit Hefe nicht gährungsfähig. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Farbe der Lösung durch Gelb und Grün in Schwarz über. Der gesammte Stickstoff tritt als Ammoniak aus. Im Rohre mit Natronlauge über 100° erhitzt, liefert es Brenzcatechin und Milchsäure. Die Reductionskraft des salzsauren Glykosamins ist der des Traubenzuckers entsprechend. Die Grösse der spec. Drehung bei einer Concentration von 10—15% $(\alpha)D = +69{,}54$. Fäulniss lieferte von flüchtigen Fettsäuren: Essigsäure und Buttersäure. Die Salze der meisten Säuren sind krystallinisch und reagiren sauer; das freie Glykosamin, aus dem Sulfat durch Barytwasser erhalten, krystallisirt in Nadeln und färbt sich auf Zusatz von Chinon intensiv rothbraun. Der Versuch der Substitution der NH^2-Gruppe durch OH mittelst Kaliumnitrit gab ein stark reducirendes, nicht näher erkanntes Produkt.

HYDRAZINE, HYDRAZO- UND AZOVERBINDUNGEN DER FETTREIHE; AMIDINE; PHOSPHOR-, BOR- UND ARSENVERBINDUNGEN.

Das von Fischer[1]) durch Reduction des Dimethylnitrosamins erhaltene *Dimethylhydrazin* hat Edward Renouf[2]) genauer untersucht. Er erhielt aus dem rohen Hydrochlorat die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von Aetzkali als röthlich gefärbtes oder farbloses Oel, das bei 62,5° unter einem Druck von 717 Mm. siedet. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, hat einen stark ammoniakalischen Geruch und ein spec. Gew. von 0,801 bei 11°. Dargestellt wurden ferner das neutrale und saure Hydrochlorat, das neutrale Sulfat, das saure Oxalat und ein Platindoppelsalz. Im chemischen Verhalten zeigt das Dimethylhydrazin die grösste Aehnlichkeit mit der Aethylverbindung. Mit CS^2 vereinigt es sich direct zu einer krystallinischen Masse $CS\left\langle\begin{matrix}NH_N(CH^3)^2\\SH\cdot H^2N^2(CH^3)^2\end{matrix}\right.$, die als Hydrazinsalz der Dimethylsulfocarbazinsäure aufzufassen ist. Auf Zusatz von Essigsäure wird die freie Dimethylsulfocarbazinsäure, $(CH^3)^2_N_NH_CS^2H$, in farblosen Blättchen vom Schmp. 112° abgeschieden. Isocyansäurephenyl bildet einen Harnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}NH_C^6H^5\\NH_N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$.

1) Berl. Ber. 8, 1587; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 181. 2) Berl. Ber. 18, 2169.

der in Doppelpyramiden krystallisirt und bei 108° schmilzt. Oxaläther in alkoholischer Lösung liefert mit der Base eine dem Oxamid entsprechende Verbindung $CO_[NH_N(CH^3)^2]^2$, die in weissen Blättchen krystallisirt und bei 220° schmilzt. Chlor-, Brom-, Jodäthyl und Benzylchlorid liefern unter heftiger Reaction die betr. Azoniumverbindungen, von denen nur das Dimethyläthylazoniumchlorid näher untersucht wurde. Das dem Fischer'schen Tetraäthyltetrazon [1]) entsprechende Tetramethyltetrazon ist ein schwach gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel, das bei etwa 130° unzersetzt destillirt, bei wenig höherer Temperatur aber heftig explodirt. Es zeigt stark basische Eigenschaften, die Salze sind meist leicht löslich. Es reducirt Silberlösung schon in der Kälte; verdünnte Säuren zerlegen quantitativ in Mono- und Dimethylamin, Ameisenaldehyd und Stickstoff: $(CH^3)^4N^4 + H^2O = (CH^3)^2NH + CH^3NH^2 + CH^2O + N^2$. Die Darstellung des Körpers ist die übliche durch Einwirkung von Quecksilberoxyd in der Kälte auf das secundäre Hydrazin.

p-Ditolylhydrazin hat A. Lehne [2]) aus dem p-Ditolylnitrosamin durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt. Aus Benzol krystallisirt es in farblosen Blättern; Schmp. 171—172°; nahezu unlöslich in Ligroïn. Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich. *Benzoylderivat*, farblose Nadeln, Schmp. 186,5°. Salpetrige Säure spaltet das Hydrazin in Nitrosamin und N^2O. Brom erzeugt ein bei 162° schmelzendes Tetrabromproduct des Ditolylamins; rauchende Salpetersäure ein Hexanitroditolylamin. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd führen das Hydrazin in Ditolylamin über.

Als dritte Abhandlung der Arbeit von A. Michaelis über die *Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radikalen der aromatischen Reihe* geben W. La Coste und A. Michaelis [3]) eine zusammenhängende, ausführliche Darstellung ihrer in einzelnen Publicationen [4]) schon bekannt gewordenen Arbeiten über die aromatischen Arsenverbindungen.

Ueber eine Darstellungsweise des *Aethylphosphorchlorürs* und dessen Homologen macht A. Michaelis [5]) Mittheilung. Aethylphosphorchlorür, $C^2H^5PCl^2$, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Theil Quecksilberäthyl mit 4 Theilen Phosphorchlorür im

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 235.
2) Berl. Ber. 18, 1546.
3) Ann. Ch. 201, 184—261.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 197; 1877 242; 1878, 235.
5) Berl. Ber. 18, 2174.

Rohre auf 230°; es siedet bei 110°, raucht stark an der Luft und besitzt einen eigenthümlichen, an Aepfel erinnernden Geruch. Wasser zersetzt leicht unter starker Erhitzung; die mit rauchender Salpetersäure zur Trockne verdampfte Lösung enthält die Hofmann'sche Aethylphosphinsäure, $C^2H^5PO^3H^2$. Mit Chlor vereinigt sich das Aethylphosphorchlorür leicht zu Aethylphosphortetrachlorid, $C^2H^5PCl^4$; dasselbe schmilzt unter gewöhnlichem Druck nicht, im zugeschmolzenen Rohre zersetzt es sich bei 160° in Phosphorchlorür, Aethylphosphorchlorür, ein gechlortes Aethan und Salzsäure. Aus dem Tetrachlorid erhält man leicht das bei 175° siedende Aethylphosphoroxychlorid, $C^2H^5PCl^2O$, isomer mit dem von Menschutkin erhaltenen Oxäthylphosphorchlorür, $PCl^2OC^2H^5$, das bei 117° siedet. Ganz entsprechend erhielt M. Isopropylphosphorchlorür, $C^3H^7PCl^2$, das gegen 135° siedet und ähnlichen, aber intensivern Geruch zeigt als die Aethylverbindung. In den Quecksilberalkylen hat man somit ein Mittel, die Substitution der Chloratome eines anorganischen Chlorids durch Alkylreste stufenweise auszuführen.

Die von A. Michaelis [1]) als Nebenproduct bei der Darstellung des *Phosphenylchlorids* erhaltene, besonders in den minderflüchtigen Fractionen sich anhäufende Substanz hat H. Köhler [2]) als ein Gemenge von gelbem Phosphor mit *Diphenyl* und wenig eingeschlossenem Phosphenylchlorid erkannt.

Verhalten von Chloriden gegen Phosphenylchlorid (H. Köhler [3])). Einfach-Chlorjod bildet unter lebhaftem Zischen $PCl^4C^6H^5$ und freies Jod. *Silicium-* oder *Zinn*chlorid wirken nicht ein. *Titanchlorid* scheint Ti^2Cl^6 und $PCl^4C^6H^5$ zu liefern. *Antimontrichlorid* löst sich in unbestimmten Verhältnissen mechanisch; das *Pentachlorid* aber erzeugt — in $CHCl^3$ [neben $SbCl^3$] — ein citrongelbes Krystallpulver von $PCl^4C^6H^5 + SbCl^5$. Raucht stark an der Luft und wird durch Wasser unter Zischen in HCl, $Sb^2O^7H^4$ und Phosphenylsäure, beim Erhitzen in PCl^3, $SbCl^3$, HCl und p-$C^6H^4Cl^2$ (neben noch höher gechlorten Benzolen) zersetzt, welch' letzterer Zerfall auch bei längerem Stehen stattzufinden scheint, so dass es sich schwer aufbewahren lässt (am besten unter $CHCl^3$ oder CCl^4).

Eine neue, sehr leicht ausführbare und ausgiebige Synthese des *Phosphenylsulfochlorids* theilt H. Köhler [4]) mit. Durch Einwirkung von 5 gr Chlorschwefel auf 20 gr Phosphenylchlorid im Kölbchen am Rückflusskühler bildet sich das Phosphenylsulfochlorid

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 194, 195.
2) Berl. Ber. **18**, 1623.
3) Berl. Ber. **18**, 1626.
4) Berl. Ber. **18**, 463.

nach der Gleichung: $3PCl^2C^6H^5 + S^2Cl^2 = 2C^6H^5PCl^2S + PCl^4C^6H^5$. Das Eintragen des Chlorschwefels muss tropfenweise geschehen, da die Einwirkung eine äusserst lebhafte ist.

Bei der Darstellung von *Tolylphosphorchlorür* [1]) mittelst Chloraluminium beobachteten A. Michaelis und Cl. Panck [2]) manchmal die Bildung einer dicken Flüssigkeit, die durch Wasser zersetzbar war und offenbar eine Doppelverbindung von Tolylphosphorchlorür und Chloraluminium darstellte. Es dürfte diese Thatsache auf die Wirkungsweise des Chloraluminiums einiges Licht werfen. Das Tolylphosphorchlorür bildet nach dem Abkühlen in einer Kältemischung eine farblose Krystallmasse, die bei 20° schmilzt und bei 245° siedet. Wasser zersetzt mit Heftigkeit zu tolylphosphoriger Säure, $C^7H^7PO^2H^2$, die aus Alkohol in grossen, monoklinen Tafeln krystallisirt und bei 104° schmilzt. Die Tolylphosphinsäure krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 188°. Mit Chlor bildet das Tolylphosphorchlorür ein Tetrachlorid, $C^7H^7PCl^4$, welches beim Erhitzen im Rohre auf 200° sich in zweifach gechlortes Toluol, Phosphorchlorür, Tolylphosphorchlorür und HCl spaltet. Auf analoge Weise wie die Tolylverbindung wird Xylylphosphorchlorür, $C^8H^9PCl^2$, und daraus die Säuren $C^8H^9PO^2H^2$ und $C^8H^9PO^3H^2$ erhalten.

Tribenzylphosphinoxyd erhielt F. Fleissner [3]) durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzalchlorid. Der Zusatz des Jodphosphoniums zu dem auf 130° erhitzten Chlorid geschieht sehr allmählich, da die sehr lebhafte Reaction unter Entwicklung bedeutender Gasmengen verläuft. Ein zunächst entstehender Körper, vielleicht $P(C^7H^7)^3J^2$, konnte nicht untersucht werden. Beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser wird er zersetzt unter Abscheidung des Tribenzylphosphinoxyds, $(C^7H^7)^3OP$, das durchsichtige oder weisse, glänzende Nadeln bildet, die bei 213° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Mit alkoholischen Lösungen anderer Chloride werden Doppelverbindungen gebildet, von denen die des Pt, Pd, Fe, Hg und Co analysirt wurden.

Monophenylborchlorid, $C^6H^5\text{-}BCl^2$, ist von A. Michaelis und P. Becker [4]) aus Chlorbor und Quecksilberdiphenyl bei 180—200° erhalten worden. Farblose, leicht sich röthende Flüssigkeit vom Sdp. 175°, welche an der Luft raucht und nach dem Erstarren bei 0° schmilzt. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Zischen zu *Mono-*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 238.
2) Berl. Ber. 18, 653.
3) Berl. Ber. 18, 1665.
4) Berl. Ber. 18, 58.

phenylborsäure, welche aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt das Chlorid kein Chlor, sondern bildet etwas $C^6H^5Cl + BCl^3$ auf — 18° abgekühltes Chlorid hingegen verflüssigt sich bei der Einwirkung von Chlor zu wahrscheinlich Phenylbortetrachlorid, $C^6H^5_BCl^4$, welches beim Herausnehmen aus der Kältemischung zu $^2/_3$ in $BCl^3 + C^6H^5Cl$, zu $^1/_3$ in $C^6H^5BCl^2 + Cl^2$ zerfällt. Somit wird die Pentavalenz des Bors nach d. Vf. wahrscheinlich.

AMIDOSÄUREN UND IMIDOSÄUREN.

α-Amidocapronsäuren beschreibt E. Duvillier [1]). Die α-Methylamidocapronsäure, aus α-Bromcapronsäure und Methylamin bei 100° erhalten, bildet, aus Wasser krystallisirt, seidenglänzende Nadelbüschel, aus Weingeist perlmutterglänzende Schüppchen. Sie löst sich bei 11° in 9,8 Thl. Wasser, bei 13° in 43,7 Thl. 94 procent. Weingeists, in den heissen Flüssigkeiten aber weit leichter. Es werden verschiedene Salze dieser Säure beschrieben. α-Aethylamidocapronsäure, $C^5H^{10}NHC^2H^5 \cdot COOH$, entsprechend erhalten, löst sich bei 15° in 9,3 Thl. kalten Wassers, bei 13° in 63,4 Thl. 94 proc. Alkohols. Auch von dieser Säure wurden einige Salze dargestellt.

Die bei Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlormilchsäureäther entstehende *Amidomilchsäure* ist, wie P. Melikoff [2]) fand, identisch mit der aus Glycidsäure durch gesättigtes wässriges Ammoniak erhaltenen Amidosäure, so dass Glycidsäure als intermediäres Product aus der α-Säure zu entstehen scheint, das durch Addition von Ammoniak in β-Amidomilchsäure übergeht. Die genauere Löslichkeitsbestimmung für letztere ergab 65,4 Thle. bei 20° statt 56, wie früher angegeben war. Die Bildung von β-Amidomilchsäure aus Oxypropionsäure, für welch' letztere E. Erlenmeyer den Namen Glycidsäure vorläufig auch als passend acceptirt, und Ammoniak haben E. und Kinkelin [3]) ebenfalls constatirt; das mit dieser isomere Serin muss somit als α-Amidomilchsäure angesehen werden.

Tyrosin und *Leucin* haben E. Schulze und Barbieri [4]) aus getrockneten Kartoffeln ausgezogen.

Zu Erlenmeyer's [5]) Mittheilungen über S. C. Passavant's Versuche bemerkt W. Heintz [6]), dass er die von demselben aus

1) Compt. rend. **90**, 822.
2) Berl. Ber. **13**, 1265.
3) Berl. Ber. **13**, 1077.
4) Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 69.
5) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 258.
6) Ann. Ch. **202**, 375.

α-Imidopropionitril erhaltene Aethylidendilactamidsäure schon vor 9 Jahren beschrieben habe [1]), wie er nicht bezweifle, obgleich der strenge Beweis der Identität beider noch zu führen sei.

Ueber die Derivate der *Amidosäuren der α-Oxybuttersäure* [2]) berichtet E. Duvillier [3]) ausführlich. Beschrieben werden 1) α-Methylamidobuttersäure, das salzsaure Salz, sowie dessen Platinverbindung, welche grosse orangerothe, in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösliche Krystalle darstellt und, wenn bei 0° krystallisirt, 5 Mol. Krystallwasser enthält. Das gleichfalls sehr lösliche Goldsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Ferner sind dargestellt das salpetersaure und schwefelsaure Salz, sowie eine mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Kupferverbindung. 2) α-Aethylamidobuttersäure, ihr salzsaures Salz, dessen Platinverbindung, Goldchloridsalz, Sulfat und Kupferverbindung sind den entspr. Verbindungen der Methylsäure sehr ähnlich. 3) Von der α-Phenylamidobuttersäure ist das in Nadeln krystallisirende salzsaure Salz dargestellt worden.

o-Tolylglycocoll, C^7H^7-NH-CH^2-COOH, bildet sich nach G. Staats [4]), beim Kochen von monochloressigsaurem o-Toluidin mit Wasser, während 15—20 Minuten. Längeres Kochen veranlasst die Bildung eines kirschrothen Farbstoffs. Das o-Tolylglycocoll bildet weisse, speerförmige Nadeln; Schmp. 149—150°. J. Cosack [5]) hingegen erhielt die Verbindung nicht in speerförmigen Krystallen, sondern in bei 143° schmelzenden Blättchen, deren Cu-salz in sehr kleinen Nadeln krystallisirte. Die Bildung des rothen Farbstoffs wurde von J. C. nicht beobachtet. Ein *m-Tolylglycocoll* konnte in analoger Weise nicht dargestellt werden.

AMMONIAKDERIVATE VON ALDEHYDEN, ALDEHYDSÄUREN UND KETONEN.

Durch Erwärmen von *Dialdan* mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak erhielt Ad. Wurtz [6]) eine sauerstoffhaltige Base der Formel $C^{16}H^{26}N^2O^3$. Dieselbe stellt eine durchsichtige, amorphe Masse dar, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die wässrige Lösung schmeckt sehr bitter und besitzt ausgesprochen alkalische Reaction. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich ein amorpher Niederschlag der nämlichen Zusammen-

1) Ann. Ch. **160**, 35; **165**, 44.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 242.
3) Ann. chim. phys. [5] **20**, 185.
4) Berl. Ber. **13**, 137.
5) Berl. Ber. **13**, 1090.
6) Compt. rend. **91**, 1030.

setzung ab; beim Kochen coagulirt die Lösung. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung wurde die Salzsäureverbindung als gelbliches, körniges Pulver erhalten, das in Wasser sehr löslich und zerfliesslich ist. Die sauer reagirende wässrige Lösung dieser Verbindung gibt mit Goldchlorid einen reichlichen, klumpigen, in Alkohol löslichen Niederschlag. W. macht darauf aufmerksam, dass diese Base, von einem Aldehyd derivirend, in ihrer Zusammensetzung und einigen Eigenschaften Aehnlichkeit mit den natürlichen, sauerstoffhaltigen Basen zeigt.

Acetonbasen. Vgl. auch bei Dimethylanilin.

Ueber das Anhydrid des *Amidomethylacetons,* die Base CH^3—CH—C—CH^3 [1]) theilt H. Gutknecht [2]) Näheres mit. Die freie
\N//
Base hat den Schmp. 88° und siedet bei 189°. Bromwasser liefert ein in orangerothen, glänzenden Blättchen ausfallendes Bromderivat. Sie enthält weder Amid- noch Imidwasserstoff und lässt sich nicht in eine Ammoniumverbindung überführen.

Leitet man Ammoniak in eine Lösung von *Isobutylaldehyd* in dem doppelten Gewichte Aether oder gibt man den Aldehyd zu einem Ueberschuss von concentrirtem wässrigem Ammoniak, so erhält man nach A. Lipp [3]) grosse, stark glänzende, hexagonale Krystalle einer Verbindung $(C^4H^8)^7ON^6H^6$. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung bei 31—32° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. In Wasser sind sie sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Petroleumäther. Verdünnte Säuren lösen schon in der Kälte rasch unter Zerfall in Aldehyd und das betr. Ammoniaksalz. Bei der trockenen Destillation geht bei 150° eine ammoniakalische und scharf riechende Verbindung über, welche nach dem Trocknen bei 145—147° siedet und eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellt, deren Formel gleich $C^8H^{15}N$ gefunden wurde. Wässrige Blausäure lieferte Amidoisovaleronitril, Hydroxyisovaleronitril und als Zersetzungsproduct des erstern Imidoisovaleronitril. Dasselbe liefert erst mit Salzsäure und dann mit wässrigem Ammoniak behandelt, beim Ausschütteln mit Aether durchsichtige prismatische Krystalle vom Schmp. 51°, sowie ein nicht fest werdendes Oel, welche beide der Formel $C^{16}H^{17}N^3$ entsprechen und wohl isomer sind. Das Hydroxyisovaleronitril ist auch aus absoluter Blausäure und Isobutyladehyd direkt zu erhalten, als

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 232.
2) Berl. Ber. 13, 1116.
3) Berl. Ber. 13, 905.

farblose ölige Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Aldehyd und Blausäure zerfällt.

Die Einwirkung von *Aethyl- und Diäthylamin auf Aceton* verläuft nach Oscar Eppinger [1]) in der Weise, dass Diacetonamin gebildet wird, von dem eine Reihe von Salzen beschrieben werden. Dasselbe gibt mit Aceton behandelt nicht das zu erwartende Aethyltriacetonamin, sondern verwandelt sich bei längerem Erhitzen auf 80° wieder in das beständigere Diäthylamin zurück. Die Versuche, aus Diäthylamin und Aceton ein Diäthyldiacetonamin zu erhalten, waren resultatlos.

Durch Wiederholung der Versuche von Städeler und Mulder gelangte W. Heintz [2]) zu dem Schluss, dass das von diesen Autoren beschriebene *Acetonin*, $C^9H^{18}N^2$, nicht existirt. St. scheint statt des vermeintlichen Acetoninoxalats ein Gemisch von saurem Triacetonaminoxalat und neutralem Diacetonamin unter den Händen gehabt zu haben, während M. im Wesentlichen Di- und Triacetonamin, sowie schwefelhaltige Körper und Isopropylenimid (Dehydroacetonamin) gehabt hat; ein Grund für die bedeutenden von M. gefundenen Stickstoffmengen ist nicht zu erkennen.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *Triacetonamin* entstehen nach W. Heintz [3]) neben basischen Substanzen, die als HJ-Verbindungen auftreten, auch Aceton und Condensationsproducte desselben, da ein grosser Theil des Stickstoffs des Triacetonamins in Aethylbasen übergeführt wird. Unter jenen HJ-Verbindungen finden sich Jodmono-, Joddi-, Jodtri-, Jodteträthylammonium, ferner Joddehydrotriacetonammonium und die Verbindungen höher acetonirter Basen mit HJ, aber wahrscheinlich keine äthylirte Acetonbasis. In diesen stickstofffreien Körpern ist nur das Aceton mit Sicherheit nachgewiesen, die Gegenwart des Mesityloxyds dagegen nur wahrscheinlich gemacht.

Triacetondiamin entsteht nach Demselben [4]) bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton und kann in Folge der Unlöslichkeit seines sauren Oxalats in Alkohol leicht rein erhalten werden. Das Triacetondiamin, $C^9H^{20}N^2O$, stellt eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar. Das saure oxalsaure Salz, $C^9H^{20}N^2O \cdot 2C^2H^2O^4 \cdot H^2O$, bildet farblose, monosymmetrische Prismen, die leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist und Aether löslich sind. Das neutrale Oxalat krystallisirt in

---

1) Ann. Ch. **204**, 50.
2) Ann. Ch. **201**, 102.
3) Ann. Ch. **201**, 90.
4) Ann. Ch. **203**, 336.

flachen Nadeln und ist in Weingeist nahezu unlöslich. Das Chlorhydrat bildet grosse, farblose Prismen, die mit Wasser in Salmiak und das Chlorhydrat des Triacetonamins zerfallen.

AMIDE; THIAMIDE UND IMIDOTHIOÄTHER.

Die *Einwirkung von Salzsäure auf organische Amide* beabsichtigt Ludwig Schulerud [1]) eingehend zu untersuchen. Als vorläufige Resultate werden die Ergebnisse dieser Reaction mit Metamidobenzoësäure und einem der drei isomeren Oxybenzamide beschrieben. Erstere gibt neben Wasser und NH^3 ein nicht erkanntes (Condensations-)Product. Salicylamid spaltet sich in Disalicylamid und Ammoniak. Das *Disalicylamid* ist ein gelblichweisser, asbestähnlicher, aus wolligen Nadeln bestehender Körper, der sich in Alkalien mit gelber Farbe löst; er schmilzt bei 197—199°. HCl gibt in der Kälte in der ätherischen Lösung des Salicylamids eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, sehr leicht zersetzliche Verbindung.

Die *Entstehung von Basen aus substituirten Säureamiden* werden O. Wallach und Iwan Kamenski [2]) umfassenden Untersuchungen unterziehen. Ausser dem schon früher untersuchten Acetäthylamid haben dieselben neuerdings Trichloracetäthylamid (Schmp. 74°, Sdp. 229—230°), Dichloracetäthylamid (Schmp. 57°, Sdp. 225 bis 227°), Trichloracetanilid der Einwirkung von PCl^5 mit negativem Resultate unterworfen. Dagegen lieferten Monochloracetanilid und Acetmethylanilid Basen, die noch nicht völlig untersucht sind. Als wahrscheinlich ergibt sich für einbasische Säuren die nachstehende Folgerung: Wird aus einem substituirten Amid einbasischer Säuren mit kurzer Kohlenstoffkette mittelst Phosphorpentachlorid eine Base gebildet, so treten dabei zwei Moleküle des Amids und zwar in der Weise in Reaction, dass Wasserstoff aus dem der Säure angehörigen Kohlenwasserstoffradikal entlehnt wird, um Salzsäure zu bilden. Auch mit zweibasischen Säuren sind Versuche im Gange. Es wurden hierbei häufig die Aminsalze der Säuren angewendet, aus welchen PCl^5 in erster Linie Amide bildet. Auf diese Weise lieferte camphersaures Aethylamin eine chlorfreie, einsäurige und sauerstoffhaltige Base von bitterm Geschmack, bei 284—286° siedend, von narkotischem Geruch und dem spec. Gew. 1,01 bei 20°.

1) J. pr. Ch. [2] **22**, 288. 2) Berl. Ber. **13**, 516.

Den Gedankengang bei diesen Untersuchungen erörtert O. Wallach [1]) im Anschluss daran.

Die von Rudolf Andreasch [2]) nachgewiesene Bildung von *Formamid* beim Erhitzen des Ammoniumformiats wurde schon besprochen [3]).

Acetamid liefert mit Ferrocyanwasserstoffsäure das NH^3-salz letzterer Säure. J. L. Eisenberg [4]).

β-*Amidobuttersäureamid*, $CH^3_CH(NH^2)_CH^2_CONH^2$, erhält man nach L. Balbiano [5]) durch Erhitzen des β-Chlorbuttersäureäthers mit dem neunfachen Volumen concentrirten weingeistigen Ammoniaks im Rohr auf 70—80°. Das Reactionsproduct gibt mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein in orangefarbenen Tafeln aus Wasser krystallisirendes Chlorplatinsalz, das in Alkohol nur wenig löslich, in Aether unlöslich ist. Kalihydrat scheidet die freie Base als syrupdicke, reichlich in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit ab. Mit Wasser und Bleioxydhydrat erhält man ein Bleisalz der β-Amidobuttersäure, aus dem die freie Säure in äusserst zerfliesslichen Blättchen erhalten wird. Erhitzt man den Aether statt mit Ammoniak mit 3—4 Mol. Anilin 6—8 Stunden lang am Rückflusskühler, so erhält man durch Ausziehen mit Aether einen Rückstand, dessen in Wasser unlöslicher Theil beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, glänzende, fettige Blättchen liefert, welche das Chlorhydrat des β-Phenylamidobuttersäureanilids, $CH^3_CH(NHC^6H^5 \cdot HCl)_CH^2_CONHC^6H^5$, darstellen. Dieselben sind unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser und zeigen den Schmp. 206—207°. Der in Aether gelöste Theil des Reactionsproducts lieferte mit einer warm concentrirten Lösung von Oxalsäure ein stark sauer reagirendes, bei 137—139° schmelzendes Oxalat, welches als das Oxalat des β-Butyranilbetaïns $CH^3_CH\left\langle\begin{matrix}NH^2(C^6H^5)\\CH^2_CO\end{matrix}\right\rangle O + C^2H^2O^4$ aufgefasst werden kann. Die freie Base kann durch Abscheiden der Oxalsäure mittelst Barythydrat und Ausziehen mit Aether als undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse erhalten werden. Bei der Zersetzung des Oxalats mittelst $Ba(OH)^2$ entsteht ausserdem ein in kleinen glänzenden Schuppen anschiessendes Barytsalz einer mit dem β-Butyranilbetaïn isomeren Säure. der β-Anilobuttersäure. Diese krystallisirt in sternförmig gruppirten

1) Berl. Ber. **18**, 522.
2) Wien. Ber. **79**, II. 345.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 164.
4) Ann. Ch. **205**, 272; Berl. Ber. **18**, 2420.
5) Berl. Ber. **18**, 312; Gaz. ch. it. **10**, 137.

Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser löslich sind. Sehr löslich sind sie in Alkohol und Aether, der Schmp. ist 127—128°.

Ferner hat Andreas Lipp [1]) durch Erwärmen des Hydroxyisovaleronitrils mit starker Salzsäure das *α-Hydroxyisobutylameisensäureamid* in grossen, blättrigen Krystallen erhalten, die bei 104° zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen und bei 95° wieder krystallinisch erstarrten. Kalilauge führt in die Hydroxyisobutylameisensäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\rangle CH_CHOH_COOH$ über, die in farblosen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wurde. Bei 130—140° spaltet sich diese in Ameisensäure und Isobutylaldehyd. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt. Von Salzen wurden die des Ca, Mg, Zn und Cu dargestellt und näher untersucht.

Durch Behandlung von Trichloracetylcyanid mit Salzsäure erhielten L. Claisen und P. J. Antweiler [2]) durch einen in zwei Phasen verlaufenden Process *Isotrichlorglycerinsäureamid* und aus diesem die Schreder'sche Isotrichlorglycerinsäure, $CCl^3_C(OH)^2_COOH$. Es steht dieses Resultat in starkem Widerspruch zu den Angaben Hofferichter's [3]), der auf diesem Wege eine Säure $C^3Cl^3O^3H$, die Trichloracetylcarbonsäure, erhalten haben will. Das Cyanid erhielten Cl. u. A. aus Trichloracetylbromid und Cyanquecksilber; der Sdp. lag bei 121—122°. Rauchende, bei 0° gesättigte Salzsäure führt in das Amid der Isotrichlorglycerinsäure, $CCl^3_C(OH)^2_CO_NH^2$ über, das eine weisse, krystallinische Masse bildet, die aus ätherischer Lösung in prachtvollen, wasserhellen, dicken Tafeln krystallisirt, welche jedoch an der Luft sofort undurchsichtig werden. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Bei 126,5—127° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unter Schäumen in einen festen, weissen, bei 218° schmelzenden Körper verwandelt, der die Zusammensetzung $C^3H^2Cl^3NO^2$ hat und wohl ein inneres Condensationsproduct oder ein ähnlich constituirtes Polymeres darstellt. Durch Erhitzen des Amids in Röhren mit dem 6—8fachen Gewichte Salzsäure von 1,16 spec. Gew. auf 100° erhält man die *Isotrichlorglycerinsäure* (besser Trichloracetylhydratameisensäure) in kurzen, farblosen, nicht zerfliesslichen Prismen, vom Schmp. 102°. In Wasser ist sie in jedem Verhältniss löslich, in Aether, Alko-

---

1) Ann. Ch. 205, 27.

2) Berl. Ber. 13, 1935; Inaug. Diss. Tüb. (Bonn) 1880, 20.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 167; 260.

hol, Eisessig, Essigäther und Aceton leicht löslich. Beim Kochen reducirt sie Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat. Die Baryumverbindung $(CCl^3\text{-}C(CH)^2\text{-}COO)^2Ba$ bildet kleine Prismen, die in Wasser mässig löslich sind. Aetzalkalien spalten in Chloroform und Oxalsäure. Hofferichter's Säure scheint nach diesen Ergebnissen unreine Isotrichlorglycerinsäure gewesen zu sein.

Diallyloxamid (Schmp. 154°, Sd. 274°) stellten O. Wallach und G. Stricker [1]) aus Allylamin und Oxaläther in Form schöner, weisser, in heissem Wasser löslicher Krystallblättchen dar. Chlorphosphor bildet damit das durch die Analyse des Platinsalzes nachgewiesene Chloroxalallylin $C^8H^9ClN^2$. Brom bildet mit Diallyloxamid ein weisses, in heissem Eisessig lösliches Tetrabromid.

Die *Natriumverbindungen der Thiamide* lassen sich nach O. Wallach [2]) leicht isoliren durch Vermischen der concentrirten alkoholischen Lösung eines Thiamids mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. Die Natriumsalze fallen in farblosen, atlasglänzenden Krystallblättchen heraus. Die Lösungen dieser Natriumverbindungen fällen Metallsalze und werden durch CO^2 unter Abscheidung der Thiamide zersetzt; ein geeignetes Mittel zur Reindarstellung der letzteren. Auch das Natriumsalz der Rubeanwasserstoffsäure wurde auf ähnliche Weise erhalten. Die mit den Thiamiden isomeren Isothiamide wurden einer genauen Vergleichung unterworfen, welche namentlich in den physikalischen Eigenschaften sehr bedeutende Unterschiede ergab. Auf Bemerkungen über das Verhalten beider gegen Reagentien und über die voraussichtliche Ueberführung des doppelt gebundenen Schwefels in einfach gebundenen sei verwiesen.

Die Einwirkung von Zink auf *Succinimid* lieferte Chichester A. Bell [3]) das erwartete Pyrrol, das aus ersterem durch Entziehung von 2 Sauerstoffatomen entsteht. Aethylsuccinimid gab das entsprechende Aethylpyrrol, $C^4H^4N\text{-}C^2H^5$, in etwas reichlicherer Ausbeute. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als dampfförmiges Succinimid mit Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet wurde. Dasselbe Resultat erhielten A. Bernthsen und C. Buch [4]), welche diese Einwirkung, sowie die von Phosphorpentachlorid auf Succinimid als Vorarbeit zu einer Synthese des Piperidins zu studiren begonnen haben, welch' letztere durch Austausch des Sauerstoffs im Glutarimid gegen Wasserstoff zu erwarten ist.

---

1) Berl. Ber. 18, 513.
2) Berl. Ber. 18, 527.
3) Berl. Ber. 18, 877.
4) Berl. Ber. 18, 1047.

Ueber die *Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride* hat O. Wallach in Gemeinschaft mit Ad. Liebmann [1]) eine Arbeit veröffentlicht. Diese Reaction liess die Bildung von Körpern erwarten, die den Imidoäthern von Pinner und Klein [2]) entsprechen müssen, nach der allgemeinen Gleichung: Cl_RC=NR' + HOR" = OR"_RC=NR' + HCl. Oxamethanchlorid lieferte mit Benzylalkohol nach heftiger, freiwilliger Reaction lange, weisse geruchlose Nadeln $C^9H^9NO^3$ vom Schmp. 134—135°, während HCl und Chloräthyl entwichen. Aehnlich verlief die Reaction mit andern Alkoholen. Isobutylalkohol gab wasserhelle, bei 89—90° schmelzende Krystalle $C^6H^9NO^3$, Gährungsamylalkohol Krystalle $C^7H^{13}NO^3$ vom Schmp. 92—93°, Phenol schöne, bei 132° schmelzende Nadeln der Formel $C^8H^7NO^3$; immer fand Abspaltung von Chloräthyl statt. Die neuen Verbindungen sind als homologe Oxamethane $\begin{matrix} COOR' \\ | \\ CONH^2 \end{matrix}$ aufzufassen, mithin war die Reaction nicht in der erwarteten Weise verlaufen, sondern hatte die Oxaminsäureäther der angewandten Alkohole geliefert. Ueber den wahrscheinlichen Verlauf der Reaction, zu dessen Aufklärung ferner die Reaction von Phenol auf Benzanilidimidchlorid studirt wurde, s. d. Abh.

Imidothioäther, welche das Radical Phenylen C^6H^4 enthalten, werden bei »Amidophenylmercaptan« besprochen.

Die Entziehung des Chlors im *Chloroxaläthylin* und sein Ersatz durch Wasserstoff geht nur schwierig von statten. Selbst beim Zusatz von Natrium zu der alkoholischen Lösung gelang es O. Wallach und G. Stricker [3]) nur nach mehrfacher Wiederholung der Reaction alles Chlor zu eliminiren. Schneller erreicht man dies Ziel durch Behandeln des in grossen, durchsichtigen Prismen krystallisirenden Jodwasserstoffsauren Chloroxaläthylins, $C^6H^9ClN^2 \cdot HJ + H^2O$ mit Jodphosphonium oder auch amorphem Phosphor. Das erhaltene Oxaläthylin, $C^6H^{10}N^2$, stellt eine dicke, ölige, wasserhelle Flüssigkeit von stark narkotischem Geruche dar, die bei 212—213° siedet, also nur 4° niedriger als ihr Chlorsubstitutionsproduct. Das spec. Gewicht ist = 0,9820; es ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, die Lösung ist stark basisch und fällt Metallsalze. Dargestellt wurden ferner das Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Silbersalz, Nitrat und die HJ-Verbindung. Auch ein Golddoppelsalz und eine schön krystallisirende Doppelverbindung mit Cadmiumchlorid

1) Berl. Ber. 18, 506.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 225.
3) Berl. Ber. 18, 511.

wurden erhalten. Entsprechend lässt sich aus dem Chloroxalallylin (s. dies.) ein Product $C^8H^{10}N^2$ erwarten, das seiner empirischen Formel nach ein Homologes des Nicotins ist.

Das zuerst von Wallach und Stricker erhaltene *Oxaläthylin* (s. oben) zeigt nach Hugo Schulz [1]) in seiner physiologischen Wirkung auffallende Aehnlichkeit mit dem Atropin. So bewirkt es, allerdings nur in erheblich grösserer Dosis, Lähmung des Herzvagus bei Fröschen, Pupillenerweiterung und allgemeinen Erregungszustand bei Warmblütern. Es unterscheidet sich hierdurch sehr wesentlich von dem Chloroxaläthylin, welches die deprimirende Wirkung der Chlorverbindungen auf das Gehirn zeigt.

Die Untersuchung über die Basen der Oxalsäurereihe gedenken O. Wallach und Ernst Schulze[2]) weiter durchzuführen. Ausser dem schon besprochenen Chloroxaläthylin und Oxaläthylin und ihrem Verhalten gegen H^2SO^4, $KMnO^4$, $ZnCl^2$, CH^3J und Br wurden bis jetzt studirt das Chloroxalpropylin, $C^8H^{13}ClN^2$. Dasselbe wurde aus Dipropyloxamid wie die Aethylverbindung dargestellt. Es ist schwer löslich in Wasser, riecht narkotisch und siedet bei 235°. Chloroxalamylin, $C^{12}H^{21}ClN^2$, aus Biisoamyloxamid ist eine zwischen 265 und 270° siedende Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser.

CYAN, BLAUSÄURE, CYANIDE, NITRILE, CYANSÄURE, SULFOCYANSÄURE, SENFÖLE.

Zinkäthyl und Cyan wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, wobei Propionitril und Zinkcyanid entstehen. (Frankland und C. Colborne Graham [3])). Benzoylcyanid wirkt ziemlich heftig auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl unter Bildung eines Körpers $C^{24}H^{19}NO^2$, der »Benzcyanidin« genannt wurde; er stellt weisse, bei 123—124° schmelzende Nadeln dar. Die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Benzoylcyanid lieferte Benzamid, resp. Benzanilid, welch' letzteres bei 159° schmilzt. (Frankland und D. A. Louis [4])).

Die Darstellung von *Blausäure* und Derivaten derselben in glühenden Gefässen, mittelst Durchleiten der Dämpfe des käuflichen Trimethylamins, wird von einer Actiengesellschaft in *Croix* technisch

1) Berl. Ber. 13, 2353.
2) Berl. Ber. 13, 514.
3) Ch. Soc. J. 1880, 740.
4) Ch. Soc. J. 1880, 742.

verwerthet [1]). Die hierbei entstehenden Producte Ammoniak, Leuchtgase und Cyanwasserstoff werden entsprechend aufgefangen, letzterer in Aetzkalilauge mit suspendirtem Eisenhydroxyd zur Bildung von gelbem Blutlaugensalz.

Eine Anzahl gut krystallisirender organischer *Platincyandoppelverbindungen* beschreibt Roman Scholz [2]). Dargestellt wurden Hydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 + 2(NH^3 \cdot OHCy) + 2$ aq dunkelorangefarbene, prismatische, zerfliessliche Krystalle mit blauer Fluorescenz; Aethylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 + 2(NH^3C^2H^5Cy)$, farblose, tetragonale Krystalle, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Diäthylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 + 2(NH^2(C^2H^5)^2Cy)$, farblose, trikline Krystalle. Triäthylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 + 2(NH(C^2H^5)^3Cy)$, farblose, glänzende, monokline Krystalle. Anilinplatincyanür, $PtCy^2 + 2(C^6H^5NH^2HCy)$ perlmutterglänzende, braungelbe, trikline Blättchen. p-Toluidinplatincyanür, $PtCy^2 + 2(C^7H^7NH^2HCy)$, schwach rosenrothe, monokline, keilförmig gruppirte Krystalle; die Lösung wird beim Eindampfen intensiv kirschroth. α-Naphtylaminplatincyanür, $PtCy^2 + 2(C^{10}H^7NH^2HCy)$, rauchgraue, kleine glasglänzende Krystalle, in Wasser schwer löslich, rhombisch. Von Verbindungen dieser Doppelsalze unter sich wurden nur erhalten: Ammoniumhydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 \cdot 2(NH^4Cy) + PtCy^2 \cdot 2(NH^3OHCy) + 7$ aq, gelbe prismatische Krystalle mit prächtig zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe. Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür, $PtCy^2 \cdot 2(LiCy) + PtCy^2 \cdot 2(NH^3OHCy) + 6$ aq, purpurrothe, prismatische, hygroskopische Krystalle mit prächtig smaragdgrünem Metallreflex. Beim Trocknen im Luftbade werden sie erst olivengrün, dann orange, endlich bei 120° schwefelgelb. An feuchter Luft wird die gelbe Substanz sofort dunkelkirschroth, zuletzt dunkelgrün. Von fast sämmtlichen Salzen sind genaue Bestimmungen der Krystallform und des optischen Verhaltens durch Aristides Březina ausgeführt und a. a. O. mitgetheilt.

Zur Abscheidung des *Cyanmethyls* aus seinen Gemengen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol, wie sie aus den leichten Steinkohlentheerölen erhalten werden, haben Camille Vincent und Delachanal [3]) ein Verfahren aufgesucht. Die Trennungsmethode beruht auf der Eigenthümlichkeit der Gemische beider, fast durchgehends niederer zu sieden als die Componenten allein. Den nie-

---

1) Berl. Ber. **18**, 941 (Pat.).
2) Wien. Monatsh. 1880, **1**, 900.
3) Ann. chim. phys. [5] **20**, 207; Compt. rend. **90**, 747.

dersten Siedepunkt zeigt ein Gemisch gleicher Aequivalente (56 Alk.: 44 Cyanid), nämlich 72,6°, während Cyanmethyl bei 81,6° siedet. Das spec. Gew. der Gemische überschreitet bei 80—90 Thln. Alkohol auf 20—10 Thle. Cyanid die Dichte der Componenten. Der Wechsel dieser Eigenschaften sowie die Contractionsverhältnisse des Gemisches sind durch Curven veranschaulicht. Zur Trennung des Gemisches von Cyanmethyl und Alkohol destillirt man und versetzt den niedrigst siedenden Theil des Destillats mit Chlorcalcium, um den Alkohol zu entfernen. Das Destillat hiervon wird mit den höher siedenden Theilen vereinigt und durch wiederholte Destillation in dem Apparat von Le Bel und Henninger schliesslich einerseits nahezu reiner Alkohol, andererseits Methylcyanid enthalten, dem man durch Zusatz einer kleinen Menge Phosphorsäureanhydrid und Rectificiren die letzten Spuren Alkohol entzieht. Ganz entsprechend verhält sich ein Gemisch von Methylcyanid und Methylalkohol; die Trennung gelingt sogar noch leichter, da das Siedepunktsminimum des Gemisches von dem Sdp. des reinen Methylcyanids weiter entfernt liegt.

Hierzu bemerkt A. Gautier [1]), dass er auf die Schwierigkeit der Trennung eines Gemisches von Methylcyanid und Alkohol schon vor Jahren hingewiesen [2]) und diese Erscheinung durch Annahme unbeständiger Molekularverbindungen zu erklären versucht habe, auch habe er damals für Propionitril eine Verbindung $C^3H^5N + 3C^2H^5OH$ nachgewiesen. Zum Beweis führt er die von ihm damals für Cyanmethyl gefundenen Zahlenwerthe im Vergleich mit denen von V. und D. an.

Auf die Gautier'sche Bemerkung erwiedern Vincent und Delachanal [3]), indem sie betonen, dass die Entdeckung der eigenthümlichen Siedepunktsverhältnisse des Gemisches von Methylcyanid und Aethylalkohol, welche die Trennung beider ermöglichte, ihnen zukomme. Zugleich geben sie einige Eigenschaften des Cyanmethyls an, bezüglich derer sie sich im Widerspruch mit älteren Angaben befinden. Das Cyanmethyl ist hiernach eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der an den des Alkohols und des Essigäthers zugleich erinnert, und ohne belästigende Einwirkung auf den Organismus des damit Arbeitenden ist. Es mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse; bei —41° wird es, wie auch Gautier fand, fest und bildet lange, weisse Nadeln, welche denen des

1) Bull. soc. chim. **33**, 515.
2) Ann. chim. phys. [4] **17**, 103.
3) Bull. soc. chim. **34**, 144.

erstarrten Acetamids ähneln. Verff. erwähnen nochmals, ohne eine Formel damit aufstellen zu wollen, dass das niedrigst siedende Gemisch beider Körper von jedem derselben ein Aequivalent enthalte.

Ueber *Kyanäthin* und daraus hervorgehende neue Basen berichtet Ernst von Meyer [1]). Kyanäthin wurde durch Einwirkung von Natrium auf die achtfache Menge Cyanäthyl nach einem von v. M. modificirten Verfahren erhalten. Es schmilzt bei **189°**; 1 Thl. löst sich in 1365—1380 Thln. Wasser von 17°, und in 17,6 Thln. 90proc. Alkohols. Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen, durchsichtigen Prismen. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200° entsteht unter Wasseraufnahme und Ammoniakverlust die Base $C^9H^{14}ON^2$, die durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Sie schmilzt bei 156—157° und ist sublimirbar. Beim Erwärmen mit PCl^5 liefert sie eine neue Base $C^9H^{13}ClN^2$, die eine ölige Flüssigkeit darstellt und mit Ammoniak wieder Kyanäthin liefert. Durch alkoholisches Kali entsteht eine Base $C^9H^{13}(OC^2H^5)N^2$, die, mit Salzsäure auf 200° erhitzt, Chloräthyl und wieder eine Base der Zusammensetzung $C^9H^{14}ON^2$ ergibt, die mit der ersten wohl identisch ist. Dies alles gestattet den Schluss, dass Kyanäthin und seine basischen Abkömmlinge sich von einer Base $C^9H^{14}N^2$ durch Substitution von H durch NH^2, OH, Cl und C^2H^5O ableiten. In der That geht die chlorhaltige Base durch nascirenden Wasserstoff in eine Base $C^9H^{14}N^2$ über. Dieselbe ist flüssig, mit alkalischer Reaction in Wasser löslich und siedet bei 204—205°. Die Base ist sehr giftig und ähnelt in ihren Wirkungen dem Coniin; wie dieses scheidet sie sich beim Erwärmen aus der wässrigen Lösung ab. Da sie ausserdem in ihrer Zusammensetzung dem Cyanconiin entspricht ($C^9H^{14}N^2 = C^8H^{14}(CN)N$) hat v. M. ihr den Namen Kyanconiin gegeben, wodurch gleichzeitig an ihre Abstammung vom Kyanäthin erinnert wird.

Ein *Polymeres des Propionyl-Cyanids* wurde von Claisen und Moritz [2]) durch Destillation dieser Verbindung als ölige, bei 208° siedende Flüssigkeit erhalten, die bei — 15° noch nicht fest wird. Die Dampfdichte ergab, dass es durch Verdoppelung des Propionylcyanids entstanden war.

Die Darstellung von *Aethylvinylcyanwasserstoff* versuchte M. Oechsner de Coninck [3]) durch Einwirkung von 280 gr secundären Butyljodids auf 700 gr des Doppelsalzes $HgCy^2 + KCl$. Es

1) J. pr. Ch. [2] **22**, 261.
2) Ch. Soc. J. 1880, 695.
3) Bull. soc. chim. **34**, 633.

bildeten sich in dem Brom enthaltenden Kolben, den die entwickelten Gase durchstreichen mussten, eine klebrige feste Schicht von Cyanbromid und eine flüssige von Methylallylbromid (Sdp. 156 bis 159°). Der Rückstand im Kolben gab, neben einer Spur Cyanid, nur Cyanwasserstoffsäure und Butylen, das sich als symmetrisches Dimethyläthylen erwies. Es hatte mithin, da von einem Derivat des Aethyläthylens ausgegangen war, eine Umlagerung stattgefunden: $CH^3_CH^2_CHCy_CH^3 = HCy + CH^3_CH{=}CH_CH^3$, durch welche das anfangs gebildete Cyanid sofort wieder zerstört wurde.

Die *Einwirkung von organischen Zinkverbindungen auf Nitrile* und ihre Analoge hat E. Frankland an einer Reihe von Körpern studiren lassen. So erhielt er mit A. Louis [1]) aus Zinkäthyl und Azobenzol eine bernsteingelbe, gallertige Masse, die mit Wasser in Anilin, Aethan und Zinkoxyd zerfiel. Die Reaction verläuft im Wesentlichen in folgender Weise: $(C^6H^5)^2N^2 + 2Zn(C^2H^5)^2 = 2C^6H^5NH_(ZnC^2H^5) + 2C^2H^4$; $C^6H^5NH(ZnC^2H^5) + 2H^2O = C^6H^5NH^2 + C^2H^6 + Zn(OH)^2$. Zinkäthyl und Benzonitril gaben beim mehrstündigen Erhitzen gleicher Raumtheile im Rohre auf 150° oder auch am Rückflusskühler neben C^2H^4 und C^2H^6 vorzugsweise *Kyaphenin*, $C^{21}H^{15}N^3$, sowie eine geringe Menge einer öligen Base, von der das salzsaure Salz $C^{16}H^{19}N^2Cl$, analysirt wurde (E. F. und J. C. Evans [2])). Phenylacetonitril endlich lieferte unter den gleichen Bedingungen neben Gasen eine in Nadeln krystallisirende Verbindung C^8H^7N (Schmp. 170—171°) und Rhomboëder vom Schmp. 150°, denen die Formel $C^{32}H^{27}N^3O$ zukommt und die »*Benzacin*« genannt wurden. Sie entstehen aus der erstern Verbindung wahrscheinlich nach der Formel: $4C^8H^7N + H^2O = C^{32}H^{27}N^3O + NH^3$ (E. F. und H. Tompkins [3])).

Zur Darstellung von *Acetonitril* benützt E. Demarçay [4]) eine Methode, die darin besteht, Acetamid in einem Le Bel-Henninger-schen Apparat zu destilliren. Die Producte sind in den ersten Stunden Ammoniak, Wasser, Acetonitril, später noch ausserdem sehr wenig Essigsäure. Man fügt zweckmässig ein wenig krystallisirte Essigsäure zu. Das Destillat stellt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat Acetonitril von constantem Siedepunkt dar. Die Verarbeitung von 400—500 gr erfordert übrigens ununterbrochenes Destilliren während einer ganzen Woche.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzonitril

1) Ch. Soc. J. 1880, 560.
2) Ch. Soc. J. 1880, 563.
3) Ch. Soc. J. 1880, 566.
4) Bull. soc. chim. 33, 456.

entstehen unter Ammoniakabspaltung Mono-, Di- und Tribenzylamin; die Reaction ist mithin nicht so einfach, als gewöhnlich angenommen wird. P. Spica [1]) wird die Untersuchung auch auf andere Nitrile ausdehnen.

Vor längerer Zeit hatte A. Bannow [2]) eine Mittheilung über ein *Kaliumcyanat* gemacht, das mit Silbernitrat das Silbersalz eines Dicyanimids der Formel AgC^2N^3 lieferte. Er [3]) hat nunmehr gefunden, dass die verschieden krystallisirenden Cyanate identisch sind und dass die Imidverbindung einer Einwirkung von Paracyan auf Cyankalium bei hoher Temperatur ihre Entstehung verdankt. Durch Umsetzung der Silberverbindung mit H^2S oder KCl erhält man das freie Dicyanimid oder die in feinen Nadeln krystallisirende Kaliumverbindung. Die Untersuchung wird durch Bernthsen fortgesetzt werden.

Sulfocyansaures Zinn erhielt Ch. Brandt [4]) durch Umsetzung zwischen sulfocyansaurem Calcium und Zinnoxalat.

Ein neues *Rhodanplatinsalz* beschreibt Vicente Marcano [5]) als kleine, schön roth gefärbte Krystalle mit sehr glänzenden Flächen, welche beim Vermischen einer concentrirten Platinchloridlösung mit einer warmen Lösung von Rhodankalium niederfallen. Die von Wyrouboff gemessenen Krystalle bilden rhombische Prismen; die Analyse ergab die Formel $Pt(CNS)^8$, nach M. ein Beweis für die Achtwerthigkeit des Platins. G. Wyrouboff [6]) berichtigt diese Angaben später dahin, dass es nicht ein neues Salz, sondern das schon lange bekannte Kaliumplatinrhodanat, $(CyS)^6PtK^2$, sei, welches M. unter den Händen gehabt und das er gemessen; die hiernach in dem Salze anzunehmenden 11,82 % Kalium habe er durch die Analyse nachgewiesen.

Aus *Methylsulfocyanat* erhielt A. W. Hofmann [7]) durch Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180—185° Methylsenföl, das durch Behandeln mit starkem, wässrigen Ammoniak den Monomethylsulfoharnstoff in grossen, prachtvollen Krystallen liefert. Die Röhren enthalten eine braune Krystallmasse, welche nach der Reinigung durch Sublimation farblose Krystalle vom Schmp. 188° liefert, die sich als Schwefelcyanmethyl, CH^3CNS, erwiesen, und wahrscheinlich ein dreifaches Polymere dieser Formel darstellen. Mit

1) Gaz. ch. it. **10**, 515.
2) Berl. Ber. **4**, 253.
3) Berl. Ber. **13**, 2201.
4) Monit. scient. [3] **10**, 845.
5) Bull. soc. chim. **33**, 250.
6) Bull. soc. chim. **33**, 402.
7) Berl. Ber. **13**, 1349.

alkoholischem Ammoniak wird daraus eine noch nicht näher untersuchte Base mit wohl ausgebildeten Salzen erhalten.

Silberperthiocyanat, $Ag^2C^2N^2S^3$, aus einer Lösung von Perthiocyansäure durch Silbernitrat gefällt, enthält nach R. W. Atkinson [1]) wechselnde Mengen von Schwefelsilber, je nach der Grösse des zugesetzten Silberüberschusses. Es soll dabei ein Körper $C^2N^2S^2$ entstehen nach der Gleichung $2H^2C^2N^2S^3 + 4AgNO^3 = (Ag^2C^2N^2S^3 + Ag^2S) + C^2N^2S^2 + 4HNO^3$. Die Isolirung dieser Verbindung ist noch nicht gelungen, wahrscheinlich weil sie sich in der Wärme mit Salpetersäure zersetzt: $C^2N^2S^2 + 4HNO^3 = 2CO^2 + 2H^2SO^4 + 3N^2$.

Organische Nitroprusside hat Oscar Bernheimer [2]) durch Einführung von $(CH^3)^4N$ und $(C^2H^5)^4N$ an Stelle des Natriums in Nitroprussidnatrium erhalten, wie er früher [3]) nach dem Vorgange von Barth und E. Fischer zu organischen Ferricyanverbindungen gelangt war. Tetramethylammoniumnitroprussid, $[(CH^3)^4N]^2FeCy^5NO + \frac{1}{2}H^2O$, wurde durch Umsetzung des Nitroprussidsilbers mit Tetramethylammoniumjodid in prismatischen, schön rubinrothen, zolllangen Krystallen erhalten, die sehr rasch verwittern und bei 100° ihr Wasser vollständig verlieren. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber nicht löslich. Schwefelalkalien geben mit der Lösung die charakteristische purpurrothe, Kalilauge eine orangerothe Färbung. Tetraäthylammoniumnitroprussid, $[(C^2H^5)^4N]^2 FeCy^5NO + H^2O$, auf analoge Weise erhalten, gleicht der vorigen Verbindung in allen Stücken.

Eine Verfälschung von *Senföl* mit Schwefelkohlenstoff, die von einem russischen Lieferanten ausgeführt war, wurde durch Fractioniren erkannt, wobei der CS^2 schon bei 48° überging. Das spec. Gew. ergab sich zu 1,070 statt 1,021 [4]).

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Rhodanquecksilber erhielt Arthur Michael [5]) in Wiederholung der Versuche von Schlagdenhauffen [6]), *Aethylsenföl*. 20 gr $Hg(SCN)^2$ und 30 gr C^2H^5J wurden etwa 2½ Stunden im Rohre auf 140—150° erhitzt. Die Menge des gebildeten Senföls war sehr gering, während sich eine erhebliche Menge Aethylsulfocyanat und ein rother Körper bildete, der möglicherweise eine Doppelverbindung von Aethylsenföl

1) Ch. Soc. J. 1880, 226.
2) Wien. Ber. **80**, II. 328.
3) Wien. Ber. **79**, II. 296; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 227.
4) Arch. Pharm. [3] **16**, 122.
5) Amer. Ch. J. **1**, 416.
6) Ann. chim. phys. [3] **56**, 297.

mit Quecksilberjodid darstellt. Analog verhalten sich die Jodide des Methyls und Amyls.

Chlorphenylsenföle, $C^6H^4Cl_N{=}C{=}S$. *Para*-Körper: Schmp. 44,5°; Sdp. 249—250° [in Correction früherer Angaben]; *Meta*-Körper: Sdp. 249—250°; *Ortho*-Körper: Schmp. 44—45°, Sdp. 249 bis 250°. Die Substanzen würde man für identisch zu halten haben, wenn die correspondirenden Harnstoffe nicht verschieden wären (A. W. Hofmann [1])). Verhalten analog dem Phenylsenföl.

Isomeres *Chlorphenylsenföl* und Derivate: vgl. Benzimidothiophenylenäther.

CYANAMIDE; MELAMIN; GUANIDINE.

Gustav Prätorius-Seidler [2]) gibt zur *Darstellung von Cyanamid* der Baumann'schen Methode, durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in alkoholischer Lösung, den Vorzug. Er studirte die Einwirkung von Cyanamid auf chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin, auf Ameisensäure, Milchsäure, Phenol, Salicylsäure und Thiacetsäure. Das aus dem chlorwasserstoffsauern Hydroxylamin und Cyanamid gebildete *Oxyguanidin* war nur als Platindoppelsalz zu erhalten. Durch Einwirkung von Säurehydraten auf Cyanamid gelang es nicht, Cyanamide mit Säureradikalen zu gewinnen; wohl aber zeigte es sich, dass die wasserentziehende Eigenschaft des Cyanamids so energisch ist, dass es Ameisensäure in ihre Componenten, Wasser und Kohlenoxyd, zu zerlegen im Stande ist, wobei das entstandene Wasser das Cyanamid in Harnstoff verwandelt. Dieser Versuch beweist zugleich, dass nur chemisch frei werdendes Wasser Cyanamid in Harnstoff umzusetzen vermag, da bekanntlich Cyanamid mit Wasser längere Zeit sich selbst überlassen, nicht Harnstoff, sondern Dicyandiamid liefert. Aehnliche Resultate lieferte auch die Einwirkung des Cyanamids auf Milchsäure und Salicylsäure, nur spielt bei diesen Reactionen der angewandte Alkohol eine Rolle; ein Molekül des letzteren nämlich erzeugt mit einem Molekül Säure, unter Ausgabe eines Moleküls Wasser, deren Aethyläther; dieses Molekül Wasser tritt an das Cyanamid und erzeugt Harnstoff. Ein anderes Resultat wurde bei der Einwirkung von Cyanamid auf Phenol erzielt. Der bei vielen Reactionen des letztern deutlich saure Charakter tritt hierbei vollständig in den Hintergrund, denn es entstand nicht Harnstoff und der Aethyläther

1) Berl. Ber. **18**, 8. 2) J. pr. Ch. [2] **21**, 129.

des Phenols, sondern Dicyandiamid. Bei der Einwirkung des Cyanamids auf Thiacetsäure entstehen Sulfoharnstoff und Acetylsulfoharnstoff. Der Schmelzpunkt des Sulfoharnstoffs liegt bei 170°, sinkt aber beim nochmaligen Erwärmen auf 149° herab. Das Cyanamid zeichnet sich durch starke Affinität zum nascirenden Schwefelwasserstoff aus.

E. Drechsel[1]) gibt weitere Beiträge zur *Kenntniss des Cyanamids*, Resultate von Versuchen, die er in Gemeinschaft mit Richard Krüger angestellt hat. Besprochen wird zunächst die Darstellung des Cyanamids aus cyansaurem Kali und aus Rhodanammonium, wobei eine Combination beider Methoden als zweckmässig befunden wurde. Der Vorgang bei dieser Bildung von Cyanamid aus Melam oder aus Dicyandiamid und Melamin ist noch nicht völlig festzustellen. Es folgen ferner Versuche zur Ueberführung von Cyanverbindungen in Cyanamid und umgekehrt, die von Erfolg waren. Den Schluss bilden Betrachtungen über die Constitution des Cyanamids.

α-Oxybutyrocyamin, ein Homologes des Glyeocyamins und des Alakreatins wird durch längeres Stehenlassen einer concentrirten Lösung von α-Amidobuttersäure und Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak erhalten. Aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt bildet das α-Oxybutyrocyamin feine, wasserfreie Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind, etwas löslicher in heissem, fast unlöslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether; verdünnte Säuren lösen leicht. Mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es in α-Oxybutyrocyamidin, $C^5H^9N^3O + H^2O$. Dieses bildet lange, durchsichtige Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich sind. Das *Isooxyvalerocyamin*, $C^6H^{13}N^3O^2$, entsprechend aus Amidoisovaleriansäure dargestellt, bildet würfelige, kleine Krystalle von ähnlichen Eigenschaften, wie die des niedern Homologen. Das entsprechende Isooxyvalerocyamidin, $C^6H^{11}N^3O + \frac{1}{2}H^2O$, bildet feine, glänzende Nadeln. (E. Duvillier[2])).

Thiodicyandiamin s. Guanylsulfoharnstoff.

Ueber die *Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure* hat Hermann Möller[3]) eine grössere Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse Verf. in folgenden Punkten zusammenfasst: 1) Die Bernsteinsäure bildet mit dem Cyanamid drei Verbindungen, welche

1) J. pr. Ch. [2] **21**, 77.
2) Compt. rend. **91**, 171.
3) Inaug. Dissert. Leipzig 1880; J. pr. Ch. [2] **22**, 193.

denen mit dem Ammoniak entsprechen, nämlich Succincyaminsäure, Succincyanimid und Succincyamid. 2) Bernsteinsäureanhydrid gibt mit Kaliumcyamid in alkoholischer und wässriger Lösung succincyaminsaures Kali. 3) Die Succincyaminsäure ist wie die Succinaminsäure leicht zersetzlich. Sie ist eine starke zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die Salze des K, Ba, Ca, Ag und ein saures Silbersalz beschrieben sind. 4) Durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Cyanamid in absolutem Alkohol- und wasserfreiem Aether entsteht Succincyanimid neben salzsaurem Cyanamid. 5) Succincyanimid zersetzt sich analog dem Succinimid mit Wasser in Succincyaminsäure, mit Alkohol in Aethersuccincyaminsäure (Succincyaminsäureäthylester). 6) Natriumcyamid und bernsteinsaures Aethyloxyd in Alkohol geben Succincyamidnatrium. 7) Natriumcyamid und Bernsteinsäurechlorid geben Chlornatrium und Succincyamidnatrium. 8) Succincyanimid und Cyanamid geben beim Zusammenschmelzen Succincyamid. 9) Das Succincyamid verhält sich mehr dem Cyanamid als dem Succinamid ähnlich und ist eine Säure. M. beabsichtigt, auch die Oxalsäure und die Tartronsäure in dieser Richtung zu untersuchen.

Einige neue *Guanin-Reactionen* theilt Stefano Capranica[1]) vorläufig mit. Die drei wichtigsten sind die mit Pikrinsäure, mit chromsaurem Kalium und mit Ferridcyankalium. Pikrinsäure bildet mit Guanin in angesäuerter Lösung ein in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat, das sich in lebhaft orangegelben kugeligen Krystallconcretionen, die aus ausserordentlich kleinen Nädelchen bestehen, ausscheidet. Die Empfindlichkeit ist etwa $\frac{5}{10000}$. Chromsaures Kalium scheidet auch aus verdünnten Lösungen lebhaft orangerothe Krystalle prismatisch hexagonaler Form mit abgestutzten Endflächen ab. Die Empfindlichkeit ist geringer als die der vorigen Reaction. Ferridcyankalium endlich gibt gelbbraune, prismatische Krystalle; die Empfindlichkeit kommt der der Pikrinsäurereaction gleich. Xanthin und Sarkin geben die genannten Reactionen nicht.

Die Synthese des *Biguanids* aus ammoniakalischer Kupferlösung und Dicyandiamid (R. Herth[2])) wurde schon besprochen[3]).

Béchamp hatte vor mehreren Jahren unter den Producten der *Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Eiweiss* und andere Proteïnsubstanzen angeblich Harnstoff erhalten, während die

---

1) Z. phys. Ch. 4, 233.
2) Wien. Monatsh. 1880, 1, 88.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 268.

Wiederholung dieser Versuche mehrerer andern Autoren nur negative Resultate ergab. F. Lossen [1]) hat dieselben neuerdings wieder aufgenommen und gefunden, dass bei dieser Reaction *Guanidin* entsteht, das durch die Aehnlichkeit der Reactionen seiner Verbindungen mit denen des Harnstoffs wohl geeignet war, Béchamp und Ritter zu täuschen. Eine Bildung von Harnstoff findet somit bei dieser Reaction nicht statt.

Di-p-tolylguanidin, durch Einwirkung von Cyanchlorid auf p-Toluidin erhalten, wird von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 unter bedeutender Erhitzung gelöst. Das Nitrirungsproduct besteht aus einem nicht näher untersuchten, aus Alkohol in gelben, schönen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich beim Verdünnen mit Wasser abscheidet, und aus dem Dinitroproduct, das in Lösung bleibt und durch verdünnte Salpetersäure in Form des schwer löslichen Nitrats ausgefällt wird. Das Dinitro-p-tolylguanidin schmilzt unter Zersetzung bei 197°; es ist schwer löslich in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, orangerothen Prismen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es ein Amidoderivat. Bei Gegenwart von Alkohol bildet Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. unter heftiger Einwirkung Dinitro-p-tolylharnstoff $NH(C^7H^6NO^2)_CO_NH(C^7H^6NO^2)$, der aus Alkohol oder Benzol in blassgelben oder orangefarbenen feinen Nadeln krystallisirt, welcher Farbenwechsel auf einer physikalischen Ursache beruhen muss; Schmp. 233°. Die Reduction liefert den Harnstoff des p-Tolylendiamins in mikroskopischen, atlasglänzenden Nadeln, die stark elektrisch sind und schwer löslich in Alkohol. Die Salzsäure-Verbindung enthält zwei Mol. Säure; sie bildet einen weissen, amorphen Körper der Zusammensetzung $C^{15}H^{18}N^4O \cdot 2HCl$, dessen Platinverbindung nicht rein erhalten werden konnte. (A. G. Perkin [2])).

Glycocoll und Phenylcyanamid wirken in verdünnter, alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein unter Bildung von Glycolylmonophenylguanidin, $NH{=}C\langle{}^{NHC^6H^5}_{NH_CH^2_COOH}$ (Franz Berger [3])).

Eine alkoholische Lösung von *Dicyandi-o-tolylguanidin* gibt mit den Chlorhydraten von Anilin, Toluidin, Bromanilin, Naphthylamin, Phenylendiamin oder Amidophenol eine rothe Lösung und

1) Ann. Ch. 201, 369.
2) Ch. Soc. J. 1880, 696.
3) Berl. Ber. 13, 992.

beim Verdünnen mit Wasser ein braunrothes Harz. Kocht man aber das gen. Cyanguanidin eine halbe Stunde mit Ammoniak, versetzt mit Alkohol und giesst in verdünnte Salzsäure, so erhält man braunroth gefärbte Flocken, die aus der Lösung in heissem, absolutem Alkohol in prachtvollen, feinen Nadeln von braunrother Farbe mit violettem Schimmer ausfallen. Dieselben stellen das Chlorhydrat des β-Dicyan-o-tolylguanidins dar. (Franz Berger[1])).

Kreatinin reagirt nach einer Angabe E. Salkowski's[2]) in reinem Zustande auf rothes Lackmuspapier nur schwach alkalisch. Die bei der Weyl'schen Reaction rasch gelb werdende Lösung wird beim Ansäuern mit Essigsäure nach Erhitzen blau, welche Färbung stabil ist und dem Kreatin nicht zukömmt.

CARBAMINSÄURE; HARNSTOFFE; THIOHARNSTOFFE.

Ueber eine neue Synthese des *Sulfhydantoïns* berichtet Rudolf Andreasch[3]). Da früher gefunden wurde, dass Sulfhydantoïn sich beim Kochen mit Basen in Cyanamid und Thioglycolsäure spaltet, so war es bei der grossen Additionsfähigkeit des Cyanamides wahrscheinlich, dass eine Vereinigung der Spaltungsproducte erzielt werden könne. Dieselbe erfolgte in der That schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. A. erachtet damit auch die Richtigkeit der Liebermann'schen Formel für das Sulfhydantoïn:

```
S——————CH²
|        |
C = NH   |   für erwiesen.
|        |
NH—————CO
```

Zersetzung von Sulfhydantoïn durch Barythydrat (R. Andreasch[4])).

Nitrososulfhydantoïn (R. Maly[5])).

Ein neues Derivat des Sulfhydantoïns, die *Carbamidsulfonessigsäure,* erhielt Rudolf Andreasch[6]). Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Sulfhydantoïn; das so gebildete Kaliumsalz krystallisirt in zu Drusen vereinigten Tafeln aus, die wasserhell und luftbeständig sind; sie

---

1) Berl. Ber. **13**, 993.
2) Z. phys. Ch. **4**, 133.
3) Wien. Monatsh. **1**, 442; Berl. Ber. **13**, 1421; Wien. Anz. 1880, 84.
4) Wien. Ber. II. **79**, 808; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 276.
5) Wien. Ber. II. **79**, 378; Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 277.
6) Wien. Monatsh. **1**, 446; Berl. Ber. **13**, 1423; Wien. Anz. 1880, 84.

wurden von J. Rumpf gemessen. Die Löslichkeit des Kaliumsalzes ergab sich bei 22° C = 1,7 Thle, bei 100° C = 23,27 Thle Salz auf 100 Thle Wasser. Die Darstellung anderer Salze, sowie der freien Säure $C^3H^6N^2SO^5$ gelang nicht. Die Einwirkung von salpetriger Säure lieferte Sulfonessigsäure, wodurch für die neue Säure die Formel $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH^2}{\diagdown NH_CO_CH^2_SO^3H}$ wahrscheinlich wird. Dieselbe besitzt Aehnlichkeit in der Constitution mit Salkowski's Taurocarbaminsäure.

m-Phenylendiurethan, $C^6H^4(NHCO^2C^2H^5)^2$. Kleine glänzende, farblose Krystalle, bei 145° schmelzend; gibt mit P^2O^5 destillirt in sehr geringer Menge das *m-Phenylendicyanat*, $C^6H^4(NCO)^2$, bei 51° schmelzende Krystalle. (G. Bender[1])).

m-Tolylurethan, $C^7H^7_NH_COOC^2H^5$. Von J. Cosack[2]) dargestellt. Bei —47° noch nicht erstarrendes Oel. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

Um die Richtigkeit seiner Auffassung über die *Bildung der Sulfhydantoïne aus den Sulfoharnstoffen* zu prüfen, unternahm C. Liebermann in Gemeinschaft mit M. Voeltzkow[3]) das Studium der Wirkung von Chloressigsäure auf Phenylsulfurethan. Es resultirte eine in Alkohol und kochendem Wasser lösliche, in schönen, weissen Blättchen krystallisirende Substanz, die bei 148° schmolz und die Zusammensetzung $C^9H^7NSO^2$ besass. Sie ist identisch mit dem von Lange erhaltenen Zersetzungsproduct von Diphenylsulfhydantoïn mit Salzsäure. Für dieselbe wurde der Name Phenylsenfölglycolid gewählt. Die directe Synthese aus Senföl und Chloressigsäure ging bei 160—170° und Gegenwart von Alkohol sehr glatt vor sich, weniger leicht mit Aether. Das Phenylsenfölglycolid ist dem Hofmann'schen Acetoxysenföl isomer, wie aus der Zersetzung mit Alkalien hervorgeht, die bei ersterem nach der Gleichung

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NC^6H^5}{-S_CH^2_CO} \text{ (}\diagdown O \diagup\text{)} + 2H^2O = CO^2 + C^6H^7N + C^2H^4SO^2,$$

bei letzterem dagegen nach:

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NC^6H^4}{\diagdown O_CO_CH^3} \text{ (}-S\text{)} + H^2O = C^7H^5NSO + C^2H^4O^2$$

verläuft. In analoger Weise erhielt L. mit Voeltzkow[4]) später das p-Tolylsenfölglycolid (s. unten). Zur Entscheidung der Frage,

1) Inaug. Dissert., Berlin, 1880.
2) Berl. Ber. **18**, 1090.
3) Berl. Ber. **18**, 276.
4) Berl. Ber. **18**, 682.

ob auch andere Additionen der Senföle sich durch Vermittlung des Schwefelatoms vollziehen, hat L. für die Sulfurethane eine Beweisführung unternommen, wie sie von Wallach für die analog constituirten Thiamide geliefert wurde. Eine Reihe von Verbindungen des Phenylsulfurethans, wie Metallverbindungen (Cu, Pb, Ag, Hg), Phenylsulfurethanäther (Methyl-, Aethyläther), sowie deren Producte mit Schwefelsäure, Anilin und Ammoniak sprechen dafür, dass den Metallverbindungen und Aethern die Formeln $R-N=C\langle^{SM}_{OR'}$ und $R-N=C\langle^{SR''}_{OR'}$ zukommen, woraus sich für die Sulfurethane als passendste Formel $R-N=C\langle^{SH}_{OR'}$ ergibt.

Auch in der Tolylreihe hat M. Voeltzkow [1]) analoge Versuche angestellt. *p-Tolylsenföl* lieferte, wie erwähnt, mit Monochloressigsäure und Alkohol erhitzt p-Tolylsenfölglycolid $C(=NC^7H^7)-S-CH^2-CO$ (mit $-O-$ zwischen C und CO); dasselbe stellt kleine Blättchen oder Nadeln dar, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 162° schmelzen. Die Spaltungsproducte mit Barytwasser sind analog denen der Phenylverbindung. o-Tolylsenfölglycolid, analog dargestellt, bildet weisse, schön glänzende Nadeln, die bei 120° schmelzen. Phenyl- oder Tolylsenföl mit Monochloressigsäure, ohne Alkohol oder Aether erhitzt, liefert keine Glycolide, sondern chlorhaltige, schwefelfreie Verbindungen.

Zur weitern Bestätigung dieser Constitution des *Phenylsulfurethans* haben C. Liebermann und S. Natanson [2]) das Phenylurethansulfür $C^6H^5N=C(OC^2H^5)-S-S-C(OC^2H^5)=NC^6H^5$ dargestellt. Es entsteht leicht aus Phenylsulfurethansilber und warmer alkoholischer Jodlösung und bildet farblose, rhombische Prismen vom Schmp. 102°. Genau dieselben Erfahrungen wie in der Phenylreihe wurden auch in der Para- und Orthotolylreihe gemacht. Das p-Tolylsulfurethan, $C^7H^7-N=C\langle^{SH}_{OC^2H^5}$, wurde aus 3 Thln. Tolylsenföl und 4 Thln. absolutem Alkohol durch Erhitzen auf 130° erhalten. Es bildet schöne, farblose, wasserklare Krystalle, die bei 87° schmelzen. Die Orthoverbindung bildet ein nicht erstarrendes Oel. Durch Zusatz

1) Berl. Ber. 18, 1579.
2) Berl. Ber. 18, 1575.

ammoniakalischer Silberlösung zu den alkoholischen Lösungen entstehen Silbersalze, und aus diesen durch Alkyljodüre die Aether, von denen die Methyl- und Aethyläther dargestellt sind. Die Zersetzungsproducte der Tolylsulfurethanäther sind, wenigstens in der untersuchten Parareihe, denen des Phenylderivats analog.

Den durch Einwirkung von *Cyanquecksilber auf Diphenylsulfoharnstoff* entstehenden Körper hat Rob. Göring[1]) auf Aug. Laubenheimer's Veranlassung untersucht und als Hydrocyancarbodiphenylimid beschrieben. Als Zwischenproduct entsteht Carbodiphenylimid, das sich dann mit Blausäure zu dem neuen Körper vereinigt: $C^{13}H^{10}N^2 + HCN = C^{14}H^{11}N^3$. In der That gelang auch die Synthese aus dem Carbodiphenylimid und Blausäure, wenn das Imid unmittelbar nach seiner Darstellung verarbeitet wurde; bei längerem Stehen bilden sich reactionsunfähige Polymere desselben. Das Hydrocyancarbodiphenylimid krystallisirt aus Benzol, Aether, Eisessig und Ligroïn in schönen Nadeln, aus Alkohol in wohlausgebildeten Prismen, die von Bodewig gemessen wurden. Es schmilzt bei 137° (uncorr.) unter Ausstossung gelber Dämpfe von stechendem Geruch. Mit conc. H^2SO^4 gibt es eine rothe Lösung, die auf Zusatz von durch NaOH alkalisch gemachtem Wasser intensiv blau wird. Durch Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Natronlauge zu dem Product wird Anilin und Ammoniak frei gemacht; ausserdem bildet sich hierbei Oxalsäure.

Den durch Einwirkung von KCN, KCNS und HCl auf Aceton erhaltenen Körper $C^6H^7NO^2S$ [2]) nennt F. Urech[3]) vorläufig *Acetonylsulfocarbaminat*. Das durch Ersatz des S durch O entstehende Acetonylcarbaminat schmilzt nicht, wie früher angegeben, bei 73°, sondern bei 75,5—76° (corr.). Als Spaltungsproducte mit conc. HCl wurden CO^2, Acetonsäure und Salmiak erhalten. Nasses Silberoxyd löst sich in einer wässrigen Lösung von Acetonylcarbaminat auf; beim Eindampfen erhält man kleine weisse Krystalle einer Verbindung $C^6H^6AgNO^3$. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silber bildet das Carbaminat die krystallinische, schwer lösliche Verbindung $(C^6H^7NO^3)^2AgNO^3$.

Zur Kenntniss der *Ureïde* theilt J. M. A. Kramps[4]) seine Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Schwefelhydantoïn mit, welch' letztere Reaction E. Mulder Dibromschwefelhydantoïn geliefert hatte. Die Chlorreaction ergab einen chlorfreien

---

1) Berl. Ber. 18, 2155.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 253.
3) Berl. Ber. 18, 485.
4) Berl. Ber. 18, 788.

Körper $CS\begin{matrix}-NH-CH(OH)\\ \\ -NH-CO\end{matrix}$ (CH(OH) und CO verbunden) $+H^2O$, die Bromreaction dagegen das von Mulder erhaltene Product. Monochloracetylharnstoff und Schwefelharnstoff gaben ein in Wasser lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches, ziemlich unbeständiges Product $NH^2-CS-NH-CH^2-CO-NH-CO-NH^2+HCl$. Aehnliche Eigenschaften besass die mit Monochloracetyldimethylharnstoff erhaltene Verbindung. Bekanntlich waren Mulder's Versuche mit der Bromverbindung des Acetylharnstoffs ergebnisslos geblieben.

Zur Entscheidung der Frage: *ob Carbamid und Harnstoff identisch seien*, untersuchte Rudolf Leuckart [1]) den Aethylharnstoff und einige seiner Derivate genauer. Ist der Harnstoff Carbamid, so war durch Substitution eines H durch ein Alkyl nur eine Verbindung vorauszusehen, während ein Carbaminsäureamid deren zwei voraussetzen lässt, nämlich ein Amid einer monosubstituirten Carbaminsäure und ein monosubstituirtes Amid der Carbaminsäure. Untersucht wurden das Nitrat, Oxalat, Chlorid, sowie die Quecksilber und Silberverbindung der Aethylharnstoffe. Diese wurden in die Allophansäureäther, Diphenylbiurete, Acetyl- und Benzoyläthylharnstoffe übergeführt, ohne dass sich Anhaltspunkte für die Annahme einer Isomerie ergaben, was somit gegen Kolbe's Ansicht über die Constitution der Harnstoffkörper zu sprechen scheint.

Die *Bestimmung des Harnstoffs* nach Liebig hat E. Pflüger [2]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er fand, dass die Resultate wechselnd ausfallen, je nachdem die Neutralisation mittelst Barytwasser oder kohlensaurem Natron in kleinen Antheilen oder auf einmal erfolgt; der bei öfter wiederholtem Neutralisiren gefundene Harnstoffgehalt kann 14 % hinter der Wirklichkeit zurückbleiben. Es liess desshalb auch Liebig bei der definitiven Titrirung bloss einmal neutralisiren. Pfl. vermeidet die durch das »alternirende« Verfahren entstehenden Fehler durch sein »stetiges« Verfahren. Man legt eine Platte von farblosem Glase auf ein schwarzes Tuch und lässt die Quecksilberlösung in die Harnstofflösung einfliessen, ohne jemals zu neutralisiren. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen auf die Glasplatte und einen dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonats daneben, so dass sie sich nur theilweise mischen. Sobald eine beständige gelbe Färbung auftritt, ist der Zeitpunkt zur Neutralisation gekommen, die nach

1) J. pr. Ch. [2] **21**, 1.
2) Z. anal. Ch. **19**, 375 aus Arch. f. d. ges. Phys. 21, 248; Arch. Pharm. [3] **17**, 379; Pharm. Z. Russl. **19**, 340.

den bei der Stellung der Quecksilberlösung ermittelten Werthen mittelst Normalsodalösung leicht zu bewirken ist. Ein zweites Verfahren theilt Pfl. kurz mit; bezüglich der Einzelheiten beider Methoden sei namentlich auf den sehr vollständigen Auszug in der Z. anal. Ch. verwiesen.

Für die Correction der durch die Concentration der Harnstofflösung bedingten Fehler gibt Pfl. statt der von Liebig angegebenen Formel eine genauere. Für die Bereitung der Titrirflüssigkeiten sind einige praktische Vorschläge gemacht, von denen die annähernd richtige Verdünnung der Quecksilberlösung (1,0998 spec. Gew. bei 20,5°) mittelst eines Aräometers, des »Mercurimeters«, genannt werden mag.

C. Méhu [1]) hatte gefunden, dass bei Gegenwart von Zucker durch NaBrO aller Stickstoff des Harnstoffs entbunden werde, während sonst 8 % desselben zurückgehalten werden. Er empfahl deshalb bei der Harnstoffbestimmung Zusatz von Zucker.

Dagegen ist nach M. Jay [2]) dieser Zusatz von Glycose zu nicht diabetischen Urinen, zum Zweck der Abscheidung des sämmtlichen Stickstoffs zu verwerfen, da durch die Einwirkung der Bromlauge auf den Zucker ebenfalls Gase entwickelt werden, wodurch das Resultat mitunter zu hoch ausfallen kann. Das aus Rohrzucker entwickelte Gas wächst nicht proportional mit der Menge des Zuckers sondern mit der Concentration; bei Gegenwart von 265mal so viel Zucker als Harnstoff gelangt man zu der theoretischen Ausbeute.

G. Esbach [3]) bestätigt die von Jay gemachten Beobachtungen; es ist nach seinen Erfahrungen namentlich auch zu grosser Ueberschuss an Natronhydrat zu vermeiden: er empfiehlt 20 cc Natronlauge von 36°, 80 cc Wasser und 2 cc Brom. Seine Folgerungen fasst er dahin zusammen, 1) dass den Urinen vor der Harnstoffbestimmung mittelst NaOBr kein Zucker zuzusetzen sei; 2) dass in den diabetischen Harnen die Gegenwart des Zuckers nicht die vollständige Abscheidung des Stickstoffgehaltes des Harnstoffs veranlasse und 3) dass der durch den Zuckergehalt des diabetischen Harns verursachte Fehler für die Praxis vernachlässigt werden könne.

Ad. Fauconnier [4]) hingegen kommt wiederum zu dem Schluss, dass die Saccharose kein Gas entwickle und dass bei Gegenwart von Glycose die theoretische Menge Gas erhalten werde. Die bei Ab-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 270; Bull. soc. chim. **33**, 450; Arch. Pharm. [3] **16**, 51.

2) Bull. soc. chim. **33**, 105, 147; **34**, 80.

3) Bull. soc. chim. **34**, 632.

4) Bull. soc. chim. **33**, 102, 147; Z. anal. Ch. **19**, 508.

wesenheit von Zucker der Untersuchung sich entziehenden $^{3}/_{37}$ Stickstoff gehen nach ihm in die Form von Salpetersäure über und werden durch Glycose wieder reducirt und der Zersetzung zugänglich gemacht. Auf die Publicationen von Jay und Fauconnier antwortet C. Méhu [1]) ausführlich.

Harnstoff bildet, wie W. Heintz [2]) fand, mit *Goldchlorid* zwei gut krystallisirende Verbindungen. Die eine, $AuCl^4H^5N^2CO + H^2O$, krystallisirt in orangerothen, prismatischen oder nadeligen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Das zweite Harnstoffgoldchlorid $AuCl^4H \cdot 2(CH^4N^2O)$ bildet luftbeständige, gelbe, feine Nadeln, die in Wasser äusserst leicht löslich sind; auch aus Alkohol krystallisiren sie unverändert aus. In dem letztern Salze vertritt offenbar ein Mol. Harnstoff die Stelle von einem Molekül Krystallwasser.

Zur *Theorie der Harnstoffbildung* gibt E. Salkowsky [3]) weitere Beiträge. Zunächst wird das Verhältniss des Glycocolls im Organismus besprochen. Bekanntlich gehen Amidosäuren im Thierkörper in Harnstoff über, zu dessen Bestimmung früher ausschliesslich die Methode von Bunsen durch Erhitzen mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung benützt wurde. S. weist Fehler dieses Verfahrens nach, die durch den Gehalt des Harns an Uramidosäuren verursacht werden. Auch die übrigen Verfahren der Harnstoffbestimmung sind hier nicht anzuwenden, wogegen ein von S. modificirtes Bunsen'sches Verfahren: gleichzeitige Bestimmung von Kohlensäure und Ammoniak, den Anforderungen genügt. Das Glycocoll geht nach den Versuchen bei Hunden in Harnstoff, bei Kaninchen zum Theil in Harnstoff über, zum Theil wird es unverändert ausgeschieden; Sarkosin geht bei Hunden zum Theil in Harnstoff über, zum Theil bleibt es unverändert, während es bei Kaninchen fast ausschliesslich in Harnstoff übergeht.

Die Bildung von Harnstoff erklärt sich E. Drechsel [4]) durch die Abspaltung von Wasser von dem im Organismus gebildeten carbaminsauren Ammonium. Um die Möglichkeit einer solchen Reaction zu beweisen, versuchte er, dieselbe ausserhalb des Organismus experimentell nachzuahmen. Eine wässrige Lösung von carbaminsaurem Ammonium wurde dem Strome einer aus 4—6 Grove'schen Elementen zusammengesetzten Batterie, in den ein selbstthätiger Commutator eingeschaltet war, ausgesetzt. Das einer

1) Bull. soc. chim. **33**, 410.
2) Ann. Ch. **202**, 264.
3) Z. phys. Ch. **4**, 55, 100.
4) J. pr. Ch. [2] **22**, 476.

schnellen Aufeinanderfolge der Oxydation durch nascirenden Sauerstoff und der Reduction durch nascirenden Wasserstoff unterworfene carbaminsaure Salz verlor die Bestandtheile des Wassers unter Bildung von Harnstoff, und zwar sowohl bei Anwendung von Graphit- als von Platin-Elektroden. Der Verlauf der Reaction ist entweder I. $NH^2_COONH^4 + O = NH^2COONH^2 + H^2O$ und II. $NH^2_COO_NH^2 + H^2 = NH^2CONH^2 + H^2O$ oder umgekehrt. Es würden somit die Albuminkörper zunächst in Amidosäuren gespalten und diese zu CO^2 und NH^3 verbrannt, welche sich sofort im Verhältniss von $CO^2 : 2NH^3$ zu carbaminsaurem Ammonium vereinigen, welches Salz dann der Harnstoffbildung unter Wasserentziehung in der angedeuteten Weise unterliegt.

C. Gaethgens [1]) hat Versuche über die Ammoniakausscheidung bei Hunden, welchen Säuren gereicht wurden, angestellt, doch konnte nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob die dadurch verursachte Steigerung der Ammoniakausscheidung auf Kosten der Harnstoffbildung erfolge, da durch die gefütterte Säure die Resorption der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandtheile vermindert wurde.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Muskeln Harnstoff enthalten, hat B. Demant [2]) eine grössere Menge Muskelfleisch des Pferdes verarbeitet und nach vollständiger Entfernung des Kreatins einen Harnstoff oder einen diesem ähnlich constituirten Körper (Guanidin?) isolirt, dessen genauere Untersuchung wegen ungenügender Menge noch nicht möglich war.

Versuche von Thibaut [3]) über die Schwankungen des Harnstoffgehalts im Urine bei Phosphorvergiftungen ergaben ein Sinken desselben, dem ein Steigen und ein abermaliges Sinken folgt. Im entgegengesetzten Sinne verhält sich der Harnstoffgehalt des Blutes. Verf. schliesst ferner aus dem Umstande, dass der Harnstoffgehalt der Leber im gesunden und im toxischen Zustande des Organismus hinter dem des Blutes zurücksteht, dass die Leber nicht als alleiniger Sitz der Harnstoffbildung anzusehen ist, sondern dass letztere überall im Organismus sich vollziehen kann.

Die Angabe von Parkes, dass in normalen Urin 90 % des Stickstoffs in Form von Harnstoff anwesend seien, fanden W. J. Russell und Samuel West [4]) auch für den Urin von Kranken zutreffend. Ueber die Einzelheiten der Versuche ist die Abhandlung nachzusehen.

---

1) Z. phys. Ch. **4**, 36.
2) Z. phys. Ch. **4**, 419.
3) Compt. rend. **90**, 1173.
4) R. Soc. Proc. **30**, 438, 444.

Ueber das Vorkommen und die Entstehung von Methylamin und *Methylharnstoff im Harn* kam J. Schiffer [1]) zu folgenden Resultaten: Beide verdanken ihren Ursprung dem in der Nahrung gereichten Kreatin. Im Organismus der Fleischfresser (Hund) wird dasselbe schliesslich als Methylamin im Harne ausgeschieden, während die Pflanzenfresser (Kaninchen) Methylharnstoff produciren.

Carbanilid wurde aus Phenyläthylorthokohlensäureäther (siehe Phenole) durch Erhitzen mit Anilin erhalten von G. Bender [2]).

Das von Losanitch [3]) beschriebene *Tetranitrocarbanilid* ist ein Derivat des α-Dinitranilins (1, 2, 4, NH^2 in 1) (G. Bender [4])).

Aethylmethylharnstoff (Schreiner) s. pag. 126.

Methyläthylharnstoff (Schreiner) s. pag. 126.

Di-p-bromphenylharnstoff, $CO\langle^{NHC^6H^4Br}_{NHC^6H^4Br}$ schmilzt nach M. Dennstedt [5]) und G. Bender [6]) bei 276°, nicht 223°, unter Zersetzung.

Mono-o-tolylharnstoff. J. Cosack [7]). Bei 185° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Aether und Alkohol, mässig leicht in heissem, nicht in kaltem H^2O. *Mono-m-tolylharnstoff*. Bei 142° schmelzende Tafeln oder Blättchen oder Nadeln. *Di-m-tolylharnstoff*, erhalten durch Erhitzen von feuchtem m-Tolylurethan oder von m-Toluidin mit Mono-m-tolylharnstoff nach Weiths [8]) Methode.

o-Ditolylharnstoff, Bildung: G. Bender [9]). Schmilzt bei 242°.

o-Dianisylharnstoff, $CO(\overset{1}{N}HC^6H^4\overset{2}{O}CH^3)^2$, wurde von Otto Mühlhäuser [10]) durch Einleiten von $COCl^2$ in Anisidinbenzollösung erhalten. Schöne weisse Krystalle, in Alkohol leicht, in Aether schwieriger löslich. Schmp. 174°. *o-Monanisylharnstoff*, $CO(NH^2)(\overset{1}{N}HC^6H^4\overset{2}{O}CH^3)$, aus salzsaurem Anisidin (siehe dies) und cyansaurem Kali in wässriger Lösung unter heftiger Reaction dargestellt. Farblos, in heissem H^2O und Alkohol leicht löslich. Schmp. 146,5°.

Die Einwirkung von *Säuresulfochloriden auf Harnstoff* wird S. U. Elander [11]) studiren. Durch Erhitzen von 1 Mol. Phenylsulfosäurechlorid mit 2—3 Mol. Harnstoff auf dem Wasserbade erhält man farblose, zu halbkugeligen Massen vereinigte Krystalle

1) Z. phys. Ch. 4, 237.
2) Berl. Ber. 18, 699.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 268.
4) Berl. Ber. 18, 1297.
5) Inaug. Dissert. Berlin, 1879.
6) Inaug. Dissert. Berlin, 1880.
7) Berl. Ber. 13, 1088.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 216.
9) Berl. Ber. 18, 698; Inaug. Dissert. Berlin, 1880.
10) Berl. Ber. 18, 922.
11) Bull. soc. chim. 34, 207.

einer Verbindung $C^6H^5SON^4H^5C^2O^2 + H^2O$. Dieselbe gibt mit Kalihydrat und Kupfersulfat die Biuretreaction. Bei höherer Temperatur vereinigen sich die beiden Stoffe unter Kohlensäureentwicklung zu Blättern der Verbindung $C^6H^5SON^3H^4CO + H^2O$. α-Naphtylsulfosäurechlorid liefert $\alpha_C^{10}H^7SON^4H^5(CO)^2 + H^2O$.

Einige neue *Doppelsalze des Sulfoharnstoffs* hat Prätorius-Seidler [1]) dargestellt. So beschreibt er eine Platinverbindung $(CSH^4N^2 \cdot HCl)^2 + PtCl^4$, die manchmal in schönen, weingelben Prismen erhalten wird. Sie ist in Wasser und Alkohol unverändert löslich, sonst aber, wie auch die andern, sehr unbeständig, so dass ein genaueres Studium nicht möglich war. Ein Kupfersalz, $(CSH^4N^2)^2 + CuSO^4$, wird durch Zusatz von Kupfersulfat zu einer gesättigten Lösung von Sulfoharnstoff erhalten; es krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nädelchen oder auch grösseren farblosen Prismen. Das Thalliumdoppelsalz, $CSH^4N^2 + TlSO^4$, ist ziemlich beständig, in Alkohol und Wasser schwer löslich, so dass es sofort in seideglänzenden, weissen Nadeln ausfällt. Auch vom Acetylharnstoff wurde eine Kupferverbindung, $(CS[C^2H^3O]H^3N^2)^2 + CuSO^4$, erhalten.

Chlorphenylsulfoharnstoffe, $CS(NHC^6H^4Cl)^2$. o-Verbindung: Schmp. 168°; m-Verbindung: Schmp. 121—122°. p-Verbindung: Schmp. 145—146° (A. W. Hofmann [2])).

o-Monoanisylthioharnstoff, $CS(NH^2)(\overset{1}{N}HC^6H^4\overset{2}{O}CH^3)$, aus salzsaurem Anisidin und sulfocyansaurem Kali durch Erwärmen der wässrigen Lösungen, von O. Mühlhäuser [3]) dargestellt. Büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 152°. *o-Dianisylthioharnstoff*, $CS(\overset{1}{N}HC^6H^4\overset{2}{O}CH^3)^2$. Aus CS^2, Anisidin und alkoholischem Kali durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Blendend weisse Nadeln, bei 134,5° schmelzend, in heissem Alkohol leicht, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich.

Tolylsulfoharnstoffe. o-Tolylsulfoharnstoff, $NH^2_CS_NH(C^7H^7)$, aus o-Tolylsenföl und NH^3, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether; Schmp. 155°. p-Tolylsulfoharnstoff, analog dargestellt, dem vorigen ähnlich, nur bildet es kürzere, dickere Nadeln; Schmp. 182°. o-Tolyläthylsulfoharnstoff, $(NHC^2H^5)_CS_NH(C^7H^7)$, aus o-Tolylsenföl und Aethylamin, krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, gelblichweissen Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; Schmp. 83—84°. p-Tolyläthyl-

1) J. pr. Ch. [2] **21**, 142.
2) Berl. Ber. **18**, 8.
3) Berl. Ber. **18**, 923.

sulfoharnstoff, analog dem vorigen dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Aether löslich; Schmp. 93°. o-Tolylphenylsulfoharnstoff, $(NHC^6H^5)_CS_NH(C^7H^7)$, aus o-Tolylsenföl und Anilin in alkalischer Lösung, lange Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; Schmp. 139°. p-Tolylphenylsulfoharnstoff, analog dem vorigen dargestellt und demselben ähnlich; Schmp. 136—137°. (G. Staats [1]).

Für Rathke's *Thiodicyandiamin* schlägt E. Bamberger [2]), indem er die Gruppe $C{=NH \atop -NH^2}$ als »Guanyl« zusammenfasst, die Benennung Guanylsulfoharnstoff, für das dreifach phenylirte Substitutionsprodukt desselben die Bezeichnung Phenylguanyldiphenylsulfoharnstoff vor. Einige verwandte Verbindungen hat B. genauer untersucht. Guanylphenylsulfoharnstoff bildet luftbeständige Krystalle, die bei 175—176° schmelzen. Er vermag sich mit einbasischen Säuren zu Salzen zu verbinden, von denen das salzsaure Salz, das Pikrat, ferner das Oxalat und Sulfat dargestellt wurden. Durch HgO, Ag^2O, $HgCl^2$ u. a. wird er beim Erhitzen entschwefelt unter Bildung von Phenylguanylguanidin; weisse Blättchen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und begierig Kohlensäure anziehend. Diphenylguanylguanidin erhält man bei der Entschwefelung von Guanylphenylsulfoharnstoff bei Gegenwart von Anilin; das salpetersaure Salz bildet glänzende, weisse Nädelchen, die bei 231° schmelzen.

HARNSÄUREGRUPPE.

Die *Dimethylharnsäure* wird von Salpetersäure, sowie von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoffe übergeführt. Längeres Kochen mit HNO^3 bildet bei 149° schmelzendes Methylparaban. Es sind also in der Dimethylharnsäure die zwei Methylgruppen mit verschiedenen Harnstoffresten verbunden. (C. F. Mabery und H. B. Hill [3]). Ein entsprechendes Dimethylallantoïn konnte durch Oxydation mit $KMnO^4$ nicht erhalten werden. Die Dimethylharnsäure und ihre Salze [4]) wurden von M. u. H. schon früher beschrieben [5]).

---

1) Berl. Ber. **18**, 135.
2) Berl. Ber. **18**, 1580.
3) Berl. Ber. **18**, 739; Amer. Ch. J. **2**, 311.
4) Amer. Ch. J. **2**, 305.
5) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 273.

Gegenüber der Annahme von Salomon [1]), Krause u. A., dass *Hypoxanthin* in Eiweisskörpern nicht fertig gebildet vorkomme, sondern erst durch Einwirkung gewisser Agentien entstehe, macht E. Drechsel [2]) geltend, dass es Körper gebe, wie Leim, welche die Reaction mittelst ammoniakalischer Silberlösung zu verhindern vermögen. Hierauf erwiedert Georg Salomon [3]), indem er betont, dass er auf die von D. berührten Punkte besondere Rücksicht genommen habe und dass diese Einwände hinfällig würden, da er vorher durch Behandeln mit Alkohol die störenden Stoffe bis auf ein Minimum entferne. Uebrigens vermöge nach seinen Erfahrungen auch Pepton, entgegen der Annahme D.'s, die Reaction auf Hypoxanthin zu verhindern.

---

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 273; 1879, 280.

2) Berl. Ber. **13**, 240.

3) Berl. Ber. **13**, 1160.

REIHE DER AROMATISCHEN VERBINDUNGEN.

KOHLENWASSERSTOFFE UND PHENOLE.

BENZOL.

Constitution des Benzols. Nach J. Thomson's Untersuchungen [1]) über die Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe wird dieselbe (Gasform vorausgesetzt,) bei constantem Volum durch die Formel $(C^nH^{2m}) = - nd + (2m + x + y)r$ ausgedrückt, wo d die Dissociationswärme des Kohlenstoffs (39200 c), x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Bildungen und r die Wärmetönung bei der gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder eines C- und eines H-atoms (14570 c) bezeichnen. J. Thomson verwendet diese Formel zur Ermittelung der Constitution des Benzols. Bei Annahme von drei einfachen und drei doppelten Bindungen im Benzol berechnet sich daraus die Verbrennungswärme 846040 c, bei Annahme von neun einfachen Bindungen zu 802330 c. Experimentell gefunden wird [2]) dieselbe = 805800 c. Daraus folgert J. Th. [3]), der Kekulé'schen Theorie zuwider, dass die 6 Atome C des Benzols durch neun einfache Bindungen mit einander verknüpft sind.

In einer weiteren Mittheilung [4]) sucht J. Thomson die Resultate Brühl's bezüglich der Molecularrefraction der aromatischen Verbindungen und der daraus folgenden Bestätigung der Kekulé'schen Benzolformel mit seiner Ansicht in Einklang zu bringen, indem er darzulegen versucht, dass einfache Bindungen in der That wegen der Bindung jedes C-atoms an drei andere eine grössere Dichte hervorbringen müssen, als wenn jedes C-atom nur von zwei anderen C-atomen gebunden werde.

Aus der Bildung von *Carboxytartronsäure*, $C(OH)\equiv(COOH)^3$

1) Berl. Ber. **18**, 1388.
2) Berl. Ber. **18**, 1806.
3) Berl. Ber. **18**, 1808; Ann. Ch. **205**, 133.
4) Berl. Ber. **18**, 2166.

(siehe diese) aus *Brenzcatechin* und N^2O^3 in äther. Lösung folgert L. Barth [1]) ebenfalls, dass im Benzolkern je ein Atom Kohlenstoff mit drei anderen Atomen desselben Elements verbunden sei, also 9 einfache Bindungen vorhanden sind, welchen Bedingungen die Prismenformel Ladenburg's genüge. Vf. weist auf die Uebereinstimmung mit der obigen Formel Thomson's hin.

Regelmässigkeiten bei der Substitution. Bei der *Sulfurirung der Toluidine* nimmt die Sulfogruppe die *Para*-Stellung zur Amidogruppe ein; ist diese (wie bei p-Toluidin) schon durch ein Radical besetzt, so tritt sie in die o-Stellung. (Nevile und Winther [2])). Vgl. o- und p-Amidotoluolsulfosäuren.

Bei Gegenwart einer grossen Menge Schwefelsäure beim *Nitriren* des p-*Toluidins* treten die Nitrogruppen in die *Ortho-*, nicht, wie beim Nitriren des p-Acettoluids, in die Meta-Stellung (zu CH^3). (Nölting und Venzaghi [3])). Siehe nitrirte p-Toluidine.

Dass eine neu eintretende *Nitro*-Gruppe zu den schon vorhandenen in die *Meta*-Stellung tritt, wird durch eine Arbeit von F. Beilstein [4]) weiter bestätigt. Vgl. Dinitrotoluidine.

Eine Arbeit von R. Nietzki [5]) zeigte auf's neue, dass bei den Amidoazoverbindungen die *Amido*gruppe zur *Azo*gruppe in die *Para*-stellung tritt.

Die *Stellung* der in eine *Nitro-* und eine *Amido*-Verbindung neu hineingefügten *Sulfosäuregruppe* ist nach Post's [6]) seitherigen Versuchen die *gleiche*. Ebenso finden J. Post und E. Hardtung [7]) jetzt, dass durch Sulfurirung von o-*Nitranilin* und Reduction, oder von o-*Diamido-Benzol*, ferner von m-Nitranilin und Reduction, oder von m-Diamidobenzol je ein und *dieselbe* o- resp. m-Diamidobenzolsulfosäure erhalten wird, so dass die Sulfosäuregruppe das *gleiche* H-atom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido-, oder zwei Amidogruppen enthält. Vgl. Nitroamido- und Diamidobenzolsulfosäure.

Den möglichen Einwand, dass trotz der Identität der Producte nicht dasselbe H-atom ersetzt zu sein brauche, beseitigen J. Post und L. Holst [8]) durch Anwendung von o- und p-*Nitrophenol* resp. -*Amidophenol* statt der Nitraniline und Diamidobenzole; es entstehen

1) Wien. Monatsh. **1,** 869; Wien. Anz. 1880, 230.
2) Berl. Ber. **18,** 1980.
3) Monit. scient. [3] **10,** 846.
4) Berl Ber. **18,** 242.
5) Berl. Ber. **18,** 470.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 241; 1875, 371; 1879, 281.
7) Berl. Ber. **18,** 38; ausführlich Ann. Ch. **205,** 96 ff.
8) Berl. Ber. **18,** 617.

auch hier bei Sulfurirung und Reduction, oder aber Reduction und Sulfurirung *identische* Produkte, so dass jetzt die Sulfogruppe jedenfalls das gleiche Wasserstoffatom ersetzt hat. Wegen der Details muss auf J. P.'s zugehörige ausführliche Abhandlung [1]) verwiesen werden. Vgl. Amidophenolsulfosäuren.

Ueber den *relativen Ort* der in einen Benzolkern eintretenden Gruppen äussert sich ferner Ad. Claus [2]).

Ueber die **Oxydation** der *aromatischen Kohlenwasserstoffe* im *Thierkörper* liegt eine Mittheilung von M. Nencki und P. Giacosa [3]) vor. Nach den seitherigen Untersuchungen [4]) wird Benzol zu Phenol, Toluol zu Benzoësäure, Xylol zu Toluylsäure, Mesitylen zu Mesitylensäure, Cymol zu Cuminsäure oxydirt. Vf. finden weiter, dass *Aethylbenzol* ohne Phenolbildung theilweise in Benzoësäure (also Hippursäure), normales *Propylbenzol* ebenso in Benzoësäure verwandelt werden, wobei sich die Menge der Aetherschwefelsäuren nicht vermehrt. *Isopropylbenzol* wird nicht in eine Säure, sondern zu einer geringen Menge in »*Oxycymol*« (?; d. h. dessen Aetherschwefelsäure) umgewandelt. Die auch mit normalem *Butylbenzol*, α- und β-*Isobutylbenzol* angestellten Versuche zeigen, dass die Kohlenwasserstoffe nur zum geringsten Theil im Organismus oxydirt werden. Der Angriff des Sauerstoffs erfolgt stets entweder am Kern oder an dem mit dem Kern direct verbundenen C-atom der Seitenkette.

Auch durch *Ozon* wird erwärmtes *Benzol* in sehr geringem Maass in *Phenol* verwandelt; ausser dem Phenol scheint noch ein anderes Oxybenzol zu entstehen. (M. Nencki und P. Giacosa [5]).

Ueber den Einfluss eintretender Halogenatome auf die Oxydirbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe vgl. bei Bibromcymol.

Aromatische *Hydrokohlenwasserstoffe* aus Petroleum, siehe zu Schluss dieses Abschnitts. (»Aromatische Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}«.)

Allgemeines bezüglich der Phenole vgl. man bei »Phenol«.

KOHLENWASSERSTOFFE C^nH^{2n-6}.

BENZOL UND DERIVATE.

Electrolyse des **Benzols**. (Ad. Renard [6])). 65 CC. Alkohol, 15 CC. eines Gemisches gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure

1) Ann. Ch. **205**, 33—112.
2) Berl. Ber. **18**, 902.
3) Z. phys. Ch. **4**, 325.
4) Literaturangaben in der Abhdlg.
5) Z. phys. Ch. **4**, 339.
6) Compt. rend. **91**, 175; Berl. Ber. **18**, 1991.

und 20 CC. Benzol werden gemischt und dem Strom von 5 Bunsenschen Elementen unterworfen. Am negativen Pol entwickelt sich Wasserstoff, während sich am positiven Pol ohne Gasausscheidung eine schwarze, theerige Masse ansetzt. Nach zwei Tagen ist alles Benzol in der alkoholischen tiefbraunen Flüssigkeit gelöst. Man setzt das zwei- bis dreifache Volum Wasser zu, hebt das ausgeschiedene schwarze Oel ab, welches aus Benzol, Essigäther und einer braunen alkalilöslichen festen Harzmasse besteht, sättigt die wässerige Flüssigkeit mit Kreide, filtrirt, verjagt den Alkohol, entfärbt mit Thierkohle, und fügt eine Lösung von Bleiacetat, das die Substanz nicht fällt, zu. Man filtrirt und setzt aufs neue Bleiacetat und Ammoniak zu. Der reichliche Niederschlag wird mit H^2S zersetzt, das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft; das entstehende Krystallmagma mehrfach mit Aether ausgezogen. So erhält man nach dem Verdunsten des Aethers gelbliche Krystalle, nach Umkrystallisiren aus H^2O farblose Nadeln. Die Analyse giebt die Formel $C^6H^8O^2$. Die Substanz schmilzt bei 171°, und beginnt bei 200° unter Zersetzung zu sublimiren. Seine Lösung reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakal. Silbernitrat; durch Erhitzen mit verdünntem Kali tritt starke Bräunung ein. Verdünnte NO^3H (1 : 2) oxydirt zu Oxalsäure. Mit Eisessig unverändert; Essigsäureanhydrid bei 140° aber bildet glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $C^{10}H^{12}O^4$ gleich $C^6H^6(OC^2H^3O)^2$, in H^2O unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, bei 121° schmelzend, gegen 300° siedend. Vf. fasst daher die Substanz als $C^6H^6(OH)^2$, als einen zweiwerthigen Alkohol, *Isobenzoglycol*, auf und hebt die Aehnlichkeit mit der Phenose hervor, die vielleicht gleichfalls bei der Reduction entsteht.

Bei der Einwirkung von *Acetonchlorid* auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hat Silva [1]) erhalten: 1) einen flüssigen Kohlenwasserstoff $(C^6H^5)^2{=}C{=}(CH^3)^2$, Sdp. 281°; 2) eine bei 304° siedende, noch nicht studirte, krystallisirende Verbindung, und wie es scheint 3) Cumol, einen bei 155° siedenden Kohlenwasserstoff (!).

Brombenzol und **Dibrombenzol** lassen sich sehr leicht beim Erhitzen einer Mischung von Benzol, Brom und Aluminiumchlorid am Rückflusskühler darstellen. Die Reaction tritt sofort ein. W. H. Greene [2]).

Benzolhexachlorid wird besser als nach Hey's Vorschrift gewonnen, indem man auf die Benzoloberfläche in directem Sonnen-

1) Bull. soc. chim. **34**, 674.

2) Compt. rend. **90**, 40; Berl. Ber. **13**, 435.

licht Chlor leitet; nach 18-stündiger Einwirkung wird das unzersetzte Benzol von den Krystallen abdestillirt, diese aus Benzin und Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute aus 600 gr. 350 gr. Hexachlorid. — Beim Erhitzen mit H^2O auf 200° wird es nur spurenweise verändert; mit feuchtem Ag^2O in zugeschmolzener Röhre, gleich hoch erhitzt, giebt es etwas CO^2, ziemlich viel HCl, und Trichlorbenzol, neben etwas theeriger Masse. A. R. Leeds und E. Everhart [1]).

Jodsubstitutionsproducte des Benzols: W. H. Greene [2]). Chlorjod wirkt auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht ein; unter Entweichen von Salzsäure bilden sich jodsubstituirte Benzole. Man kann die Chlorjoddämpfe mittelst Luftstroms durch die Benzolaluminiumchloridmischung leiten, aber die Ausbeute ist gering, es scheidet sich viel Jod aus. Am besten lässt man das Chlorjod tropfenweise zum Benzol fliessen, das etwas Al^2Cl^6 enthält; es scheidet sich nur wenig Jod ab; man wäscht dann mit etwas Kalilauge und unterwirft der fractionirten Destillation. — Da sich bei der Reaction auch höher jodirte Benzole bilden, so muss man zur Darstellung des Monojodbenzols das Benzol in grossem Ueberschuss anwenden.

Nitrirte Benzole. *Trinitrobenzol* $C^6H^3(NO^2)^3$ hat die Constitution 1, 3, 5, da es beim Erwärmen mit Ferricyankalium in Sodalösung (Natronlauge greift es an) glatt zu Pikrinsäure oxydirt wird. m-*Dinitrobenzol* wird bei analoger Behandlung nur wenig angegriffen, wobei α- und β-Dinitrophenol gebildet werden. *Nitrobenzol* bleibt unverändert. P. Hepp [3]).

AMIDOBENZOLE.

Ueber die *substitutions*weise *Einführung* von *Phenolresten* (C^6H^5, $C^{10}H^7$) in *Amine* theilen V. Merz und W. Weith [4]) Folgendes mit [5]).

*Anilin*chlorzink mit *Phenol* mehrere Stunden auf 250—260° erhitzt, liefert in reichlichen Mengen *Diphenylamin*, nach der Gleichung $C^6H^5NH^2 + HOC^6H^5 = C^6H^5NHC^6H^5 + H^2O$.

Auch *Ammoniak*chlorzink (2 Th.) wirkt auf Phenol (1 Th.) bei 280—300° in analoger Weise, aber langsamer und unvollständiger

1) Ch. Z. 1880, 553; aus Amer. Chem. Soc. Journ. **2**, 205.
2) Compt. rend. **90**, 40; Berl. Ber. **13**, 435.
3) Berl. Ber. **13**, 2346.
4) Berl. Ber. **13**, 1298.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 310; Berl. Ber. **12**, 1925.

ein. Es entsteht wesentlich *Anilin*, von welchem ein Theil nach voriger Gleichung weiter in Diphenylamin übergeführt wird, ferner Diphenyloxyd. Von letzterem wurde bei Anwendung von mehr $ZnCl^2$ mehr, von Phenolammoniak statt Phenol weniger erhalten. (β-Naphtol + Chlorzinkammoniak geben analog $C^{10}H^7NH^2$ und wesentlich $(C^{10}H^7)^2NH$; β-Naphtol + Anilin $(C^{10}H^7)(C^6H^5)NH$. Vgl. bei »Naphtol«.)

Roman Scholz [1]) hat folgende *Platincyan*doppelverbindungen des *Anilins* und p-*Toluidins* dargestellt: $(C^6H^5NH^2, HCy)^2, PtCy^2$, perlmutterglänzende Blättchen, in H^2O leicht löslich; $(C^7H^7NH^2, HCy)^2, PtCy^2$, schwach rosenrothe, keilförmig gruppirte Krystalle. Gemessen von Ar. Březina.

Anilin. Ueber die *Löslichkeit* des *Anilins* in Seifenwasser etc. Camille Köchlin [2]).

Ueber die Einwirkung von *Stickoxyd* auf *Anilin*: E. Lippmann und R. Lange [3]). Einwirkung von *Anilin* auf *Homo-Cinchonidin*, vgl. letzteres.

Einwirkung der *Chloriden* CCl^4 oder $SiCl^4$, $SnCl^4$, $SbCl^5$ auf *chemisch reines* Anilin bei 225—230° (12 St.). CCl^4 liefert »Triphenylguanidin« [4]) viel Rosanilin und eine dem Bismarckbraun (?) sehr ähnliche Substanz. — $SnCl^4$ giebt Violanilin und Mauvanilin in geringer Menge *viel Ros-* oder *Pararosanilin,* etwas Bismarckbraun und eine Spur grüner Substanz. — $SiCl^4$ giebt Violanilin und besonders Triphenylendiaminblau $C^{18}H^{12}N^2$, nebst einer Spur Mauvanilin. — $SbCl^5$ liefert (bei 125°) Violanilin, etwas Triphenylendiaminblau und eine andere blaue Verbindung. Die auffallende Bildung des Rosanilins mittelst $SnCl^4$ lässt Vf. an eine Verbindung $SnCl(C^6H^4NH^2)^3$, die die Eigenschaften des Rosanilins besitze, denken. Ch. Girard und A. Pabst [5]).

Dithionsaures Anilin: Malschewsky [6]). Nichts Thatsächliches.

Ferrocyanate der aromatischen Amine. L. J. Eisenberg [7]). Saures ferrocyanwasserstoffsaures *Dimethylanilin*, $H^4FeCy^6 + 2C^6H^5N(CH^3)^2$. Schon von E. Fischer dargestellt. Durch doppelten Austausch gewonnen, enthält es $2H^2O$. In kaltem H^2O fast unlöslich, in heissem unter Zersetzung löslich. In heissem Alkohol ziem-

1) Wien. Monatsh. **1**, 900.
2) Monit. scient. [3], **10**, 689.
3) Berl. Ber. **18**, 2136.
4) d. h. p-Amido-Benzenyldiphenylamidin, vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 237.
5) Bull. soc. chim. **34**, 37.
6) Bull. soc. chim. **33**, 538; **34**, 88.
7) Ann. Ch. **205**, 265; Berl. Ber. **13**, 2420.

lich löslich, dadurch nicht zersetzt. Sehr beständig. *Neutrales Anilinsalz*: $H^4FeCy^6 + 4C^6H^5NH^2$. Aus Base und Säure in alkoholischer Lösung. In Alkohol und Aether unlösliche, in kaltem und heissem Wasser (in letzterem unter Dissociation) sehr leicht löslich, kleine perlmutterglänzende Krystalle, die leicht einen gelblichen Stich annehmen und sich etwas zersetzen. *Saures Anilinsalz*: $H^4FeCy^6+2C^6H^5NH^2$. Vgl. E. Fischer. Aus Mono- und Dibromanilin wurden in analoger Weise keine Salze erhalten.

Dimethylanilin. Einwirkung von Aethylenbromür, vgl. Tetramethyldiamidodiphenyläthan; — von Acetylentetrabromid, vgl. Octomethyltetraamidotetraphenyläthan.

Ueber den *Einfluss* der in dem Holzgeist enthaltenen *Nebenbestandtheile* auf die *Methylirung* des *Anilins* liegt eine Arbeit von G. Krämer und M. Grodzky [1]) vor. Geprüft wurde der Einfluss von Methylacetat, Dimethylacetal und Aceton; ferner von Aethylalkohol und den höheren Homologen. Letztere zerfallen grösstentheils in Olefine. Im Ganzen ergiebt sich die den Praktikern schon längst bekannte Thatsache, dass das *Aceton* der am meisten störende Bestandtheil bei der Methylirung ist; die Ausbeute an flüchtigen Basen geht erheblich zurück — und die resultirenden Basen werden zur Verarbeitung auf Violett unbrauchbar. Eine aus reinem Aceton (statt Methylalkohol) erhaltene Base (220—230° Sdp.) gab gar kein Violett, sondern ein Grünschwarz, dem Anilinschwarz nahe stehend. Eine ganze Menge von festen Acetonbasen (z. B. wahrscheinlich $(CH^3)^2C{=}NC^6H^5$, und complicirtere) bildete sich. —

Während Dimethylanilin durch Untersalpetersäure partiell verharzt wird, wirkt *Stickoxyd* ein unter Bildung von ziegelrothen Krystallen, später eines violetten Farbstoffs und weisser glänzender Blättchen. Die *ziegelrothen* Krystalle, nicht in H^2O, wenig in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol, roth in HCl, grün in $C^2H^4O^2$ löslich und mit H^2O daraus roth fällbar, schmelzen bei 266° unter Grünfärbung ohne Zersetzung; sie bilden wenig beständige Salze und Doppelsalze und besitzen die Formel $C^9H^{12}N^2$. Durch nascirenden H entsteht eine weisse krystallisirte Substanz, welche Fehling'sche Lösung reducirt und mit HgO, PbO^2, $PtCl^4$, Fe^2Cl^6 Farbreactionen zeigt. — Die *weissen* perlmutter-glänzenden *Blättchen* werden als *Tetramethyldiphenyldiamin*, polymer Dimethylanilin, $[C^6H^5(CH^3)^2N]^2$ angesprochen (?). Schmp. 173° unter Bläuung; Base; aus Alkohol krystallisirbar, sich an der Luft wie das HCl-salz bläu-

---

1) Berl. Ber. **18**, 1005.

end. *Salzsaures Salz:* $(C^8H^{11}N\cdot)^2$, 2HCl: grünblau, krystallinisch; *Platinsalz*, $[C^6H^5N(CH^3)^2]^2 + 3HCl + PtCl^4$, weisse Nädelchen; von Alkohol reducirt. — Der *violette Farbstoff* endlich, nach längerer Einwirkung das Hauptprodukt, ist nach dem Reinigen durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Benzol (wobei er in grünen glänzenden Nadeln krystallisirt) in H^2O löslich, und ähnlich dem Dimethylanilin violett, aber in Schwefelleberlösung unlöslich. Die Analyse giebt die Formel $C^{16}H^{22}N^3O^4$; die Substanz soll eine NO^2-gruppe enthalten und wird auch durch Versetzen einer essigsauren Lösung des »Tetramethyldiphenyldiamins« mit $K^2Cr^2O^4$ in der Kälte gebildet. (E. Lippmann und R. Lange[1]).

Edgar F. Smith[2]): über eine *neue Base aus Anilin.*

M. Dennstedt[3]) hat folgende *Derivate des p-Bromanilins* dargestellt: *Bromphenylurethan*, Schmp. 84—85°; *Bromphenylcyanat*, Schmp. 39°, Sdp. 226°; *Bromphenylmethylurethan*, Schmp. 124°; *Bromphenyldicyanat*, Schmp. 199°; *Dibromphenylallophansäureäthylester*, Schmp. 153°; *Dibromphenylbiuret*, sublimirt bei 240° und zersetzt sich bei 280°. *Dibromphenylsulfoharnstoff* (bildet sich leicht beim Kochen von p-Bromanilin mit CS^2 und etwas Natronlauge); *Monobromphenylsulfoharnstoff*, Schmp. 183°; *Phenylbromphenylsulfoharnstoff*, Schmp. 158°; *Halbgeschwefeltes Bromphenylurethan*, Schmp. 105°; *Geschwefeltes Bromphenylurethan*, Schmp. 89°. *Isocyanmonobromphenylchlorid*, Sdp. 255—256°; *Tribromphenyl-guanidin* und dessen Chloroplatinat; *Aethenyldibromphenyldiamin; Formobromanilid*, Schmp. 119° (Krystallbeschreibung siehe Abh.); *Thioformobromanilid*, Schmp. 189—190°; *Bromphenylglycocoll*, sehr leicht zersetzlich, Schmp. 98°; *Bromanilid des Bromphenylglycocolls*, bei ca. 145° sublimirend, bei 161° schmelzend; *Bromphenylglycocolläthyläther*, Schmp. 95—96°.

Chloraniline und *Nitrochloraniline*, Beilstein und Kurbatow[4]). Nichts Thatsächliches.

Das **Dinitranilin**, welches von S. M. Losanitch[5]) aus Tetranitrodiphenylcarbamid[6]) erhalten wurde, wird, wie derselbe[7]) jetzt zeigt, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge + H^2O unter Ammoniakentwicklung in α-Dinitrophenol umgewandelt (Schmp. 112

---

1) Berl. Ber. **18**, 2136.
2) Berl. Ber. **18**, 33; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1879, 287.
3) Berl. Ber. **18**, 228.
4) Bull. soc. chim. **34**, 88.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 268.
6) siehe dies pag. 244.
7) Berl. Ber. **18**, 1297.

bis 113° statt 114°). Es besitzt also die Constitution $C^6H^3(\overset{1}{NH^2})(\overset{2}{NO^2})(\overset{4}{NO^2})$. Vgl. eine Beobachtung von Clemm [1]).

Entsprechend der Einwirkung von salzsaurem **Nitrosodimethylanilin** auf Phenole werden auch bei Anwendung von Sulfosäuren der Phenole Farbstoffe gebildet. Vgl. β-Naphtolsulfosäure J. H. Stebbins [2]).

Zur Darstellung von **m-Phenylendiamin** aus dem salzsauren Salz mit CaO macht G. Bender [3]) Angaben. Verhalten gegen $ClCO^2C^2H^5$: siehe »Phenylendiurethan« pag. 237.

Zur *Nomenclatur* der **Azoverbindungen** macht Karl Heumann [4]) sehr bemerkenswerthe Vorschläge. Es soll das Wort »*Azo*«, welches die Gruppe _N=N- repräsentirt, an *dieselbe Stelle im Namen* gesetzt werden, welche diese Gruppe in der *Formel* einnimmt. Die beiden Molekülreste sind vor und hinter dies Wort — »azo« — zu setzen, und nicht als Radical-, sondern als Kohlenwasserstoffe resp. deren Derivate zu bezeichnen. So würde z. B. die von Griess Azosulfoxylxylol-Resorcin genannte Verbindung $C^8H^8(SO^3H)N{=}N_C^6H^3(OH)^2$ als »*Resorcin-azo-xylolsulfosäure*«, die Verbindung $C^6H^3(OH)(NO^2){=}N{=}N_C^6H^5$ als »*Nitrophenol-azo-benzol*« zu bezeichnen sein.

Symmetrisch constituirte Azoverbindungen sind stets mit der *ganzen* (nicht halben) *Zahl* der eingetretenen Gruppen zu benennen, z. B. $C^6H^4(SO^3H)_N{=}N_C^6H^4(SO^3H)$, auch Azobenzol*di*sulfosäure, *nicht* Azobenzolsulfosäure (worunter $C^6H^5_N{=}N_C^6H^4(SO^3H)$ zu verstehen sei). Bezeichnungen wie Azodiphenyl für $C^6H^5_N{=}N_C^6H^5$ u. s. w. sind zu vermeiden und für Derivate des Diphenyls etc. zu reserviren.

Verbindungen, deren Constitution *nicht völlig* bekannt, müssen auch unbestimmt bezeichnet werden, zweckmässig unter *Einklammerung* der Muttersubstanz. So wäre »*Nitro*[*Resorcin-azo-benzol*]« ein nitrirtes Resorcin-azo-benzol, während der Name »*Nitroresorcin-azo-benzol*« ausdrücken würde, dass der Resorcinrest nitrirt ist. Die Namen *einfacher* Derivate des Azobenzols, Azotoluols etc., z. B. Amidoazobenzol, über deren Constitution kein Zweifel herrsche oder Nichts gesagt werden soll, können unverändert beibehalten werden. Statt der Silbe »-Azo-« kann man »-A-«, statt »-Azoxy-« »-AO-«, statt »-hydrazo-« »-H²A-« setzen.

---

1) J. pr. Ch. 1870, 171.
2) Berl. Ber. **18**, 2179.
3) Inaug.Dissert. Berlin 1880.
4) Berl. Ber. **18**, 2023.

Die vorgeschlagene Bezeichnungsweise ist dem Nachfolgenden zu Grunde gelegt worden.

Azobenzol. Einwirkung von *Zinkäthyl* (E. Frankland und D. A. Louis [1]). Trägt man vorsichtig Azobenzol in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ein und erwärmt zum Sieden, so entweicht massenhaft trennbares Gas, und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine bernsteingelbe fast feste Masse, die mit Wasser unter viel Gasentwickelung $Zn(OH)^2$ und Anilin liefert. Das Gas besteht aus C^2H^4 und C^2H^6. Als Zwischenproducte werden $C^6H^5N(ZnC^2H^5)^2$ und $C^6H^5NH(ZnC^2H^5)$ angenommen. Ausbeute 70 gr Anilin auf 80 gr Azobenzol. Nebenher entsteht wenig eines hochsiedenden (260° bei 160 mm) zähen basischen Oels.

Oxyazobenzol, $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}OH$. Beim Auflösen von *Azoxybenzol,* $C^6H^5\text{-}\overset{O}{N\text{-}N}\text{-}C^6H^5$, in erwärmter, concentrirter *Schwefelsäure* erhielten O. Wallach und L. Belli [2]) eine demselben isomere Verbindung, welche dem Oxyazobenzol sehr ähnlich ist. Kleine granatrothe, metallisch schillernde Pyramiden vom Schmp. 152 bis 154° (Oxyazobenzol bei 152—153°.). Mit PCl^5 liefert es eine chlorfreie sauerstoffreichere Verbindung, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 147°; die aus nach Kekulé und Hidegh gewonnenem Oxyazobenzol [3]) dargestellte sehr ähnliche Verbindung schmilzt bei 143 bis 145°. O. W. und L. B. bezeichnen die neue Verbindung ebenfalls als Oxyazobenzol, indem sie sich den Nachweis der Identität oder Isomerie mit dem gewöhnlichen Oxyazobenzol vorbehalten. Sie suchen die Reaction durch folgende Gleichungen zu erklären:

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}N \\ | \\ C^6H^5\text{-}N \end{matrix}\!\!>O + SO^4H^2 = C^6H^5OH + C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}SO^3H + O = C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\cdot OH + SO^4H^2.$$

Ueber einige Substitutionsproducte des *Hydrazobenzols*, *Azobenzols* und *Azoxybenzols* berichten Arthur Calm und K. Heumann [4]). Das (bereits bekannte) *p-Dichlorhydrazobenzol,* $C^6H^4Cl\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^6H^4Cl$, Schmp. 122°, leicht durch Digestion des p-Chlornitrobenzols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge darstellbar, wird beim Kochen mit mässig concentrirter HCl oder verdünnter H^2SO^4 quantitativ in *p-Dichlorazobenzol* [5]), $C^6H^4Cl\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4Cl$,

1) Ch. Soc. J. 1880, 560; Berl. Ber. 13, 1995.
2) Berl. Ber. 13, 525.
3) Berl. Ber. 3, 233. Man reinigt es zweckmässig durch Darstellen des Bleisalzes und Zersetzen mit nicht überschüssigem H^2S.
4) Berl. Ber. 13, 1180.
5) Berl. Ber. 5, 912.

und p-Chloranilin gespalten. Ganz analog verhält sich das *p-Dibromhydrazobenzol* (Schmp. 130°). Die Spaltung ist analog der des Hydrazobenzols selbst bei der trockenen Destillation. Ein Derivat des *Benzidins*, wie solche aus analogen Meta- (auch Ortho-) Verbindungen bei gleicher Behandlung entstehen, wird hier *nicht* gebildet, sehr wahrscheinlich weil die *Parastelle schon* durch Chlor (Brom) *besetzt* ist und eine Bildung des betreffenden Benzidinderivats, einer Diparaverbindung, somit erschwert, resp. verhindert wird. Siehe weiter p-Dichlorazobenzolsulfosäure.

Mononitro-p-dichlorazobenzol, $C^{12}H^7Cl^2(NO^2)N^2$. Durch Reduction von *Mononitro-p-dichlorazoxybenzol* [1]), Schmp. 134°, mit alkoholischem $(NH^4)^2S$ in der Kälte. Blassgelbe in Alkohol ziemlich schwerlösliche Krystallnadeln, Schmp. 210°. Die genannte Azoxy-Verbindung entsteht auch durch direkte Nitrirung des p-Dichlorazobenzols in der Kälte unter gleichzeitiger Oxydation der Azogruppe; Schmp. 133—134°.

α-Toluylendiamin-azo-benzol, $C^6H^5_N{=}N_C^6H^2(CH^3)(NH^2)^2$. Sehr ähnlich dem Witt'schen Chrysoidin: schwach gelb gefärbte Nadeln. Schwer in H^2O, leichter in Alkohol löslich. — Saures salzsaures Salz: $C^{13}H^{14}N^4$ HCl, leicht löslich, orangerothe Nadeln; zweifach-salzsaures Salz: scharlachrothe Nadeln. Auch andere Salze, Chlorzink-Doppelsalz etc., Sulfosäuren werden beschrieben. Sn und und HCl geben Anilin und Triamidotoluol. Mit Anilin entsteht ein indulinähnlicher Farbstoff (J. H. Stebbins [2])).

Pikrinsäure-azo-benzol, $C^6H^5_N{=}N_C^6H(NO^2)^3(OH)$. Durch Stehen der gemischten Lösungen von Pikrinsäure und salpetersaurem Diazobenzol in Alkohol. Lange, braune, metallisch glänzende Nadeln, äusserst zersetzlich, bei 70° explodirend. In Alkohol leicht, in H^2O kaum löslich. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

Pyrogallol-azo-benzol, $C^6H^5_N{=}N_C^6H^2(OH)^3$. Analog unter Anwendung alkalischer Pyrogallollösung. Aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirend, auch in Alkohol und Nitrobenzol, nicht in H^2O löslich. Färbt wie vorige Verbindung.

Salicylsäure-azo-benzol, $C^6H^5_N{=}N_C^6H^3(OH)(COOH)$. Orangerothe Nadeln, in H^2O unlöslich, aus Alkohol krystallisirbar. Gibt eine Sulfosäure, welche mit Griess' Salicylsäure-azo-sulfanilsäure identisch zu sein scheint. Schöne gelbe Nadeln, in H^2O schwer, in Alkohol leicht löslich (J. H. Stebbins [3])).

Alexejeff [4]) bespricht die Constitution der **Diazoverbindungen.**

1) Berl. Ber. **5**, 912.
2) Berl. Ber. **18**, 715.
3) Berl. Ber. **18**, 43.
4) Bull. soc. chim. **34**, 684.

SULFOSÄUREN.

Fluorbenzolsulfosäure und Schmelztemperatur substituirter Benzolsulfonverbindungen W. Lenz [1]). Schon besprochen [2]).

Nitrirung des Benzolsulfochlorids: A. W. Hofmann [3]).

»Ueber die **Einwirkung der Schwefelsäure auf substituirte Nitro- und Amidobenzole«** theilt jetzt J. Post [4]) ausführlich seine z. Th. in Gemeinschaft mit Brackebusch, Stuckenberg, Augustin, Witting, Hardtung und Holst ausgeführten Untersuchungen mit. Ueber dieselben ist grösstentheils schon früher berichtet worden [5]) (die Arbeiten von H. und H. siehe unten).

Genauer beschrieben werden: *p-Nitro-o-phenolsulfosäure* (das Ca-salz hat nicht 1, sondern 2 Mol. H^2O), *o-Amido-p-phenolsulfosäure, p-Amido-o-phenolsulfosäure; o-Nitro-o-amidophenol, Di-o-amidophenol* (= β-Diamidophenol; das HCl-salz hat 2, nicht 1 HCl) und *Nitro*substitutionsproducte derselben, *o-p-Diamidophenol* (= α-Diamidophenol), *o-p-Amidonitrophenol*, *Amidodinitrophenol* (aus o-p-Amidonitrophenol), *Jod-* und *Brom-o-nitrophenolsulfosäure*, welche mit den von Armstrong und Brown dargestellten Verbindungen nur isomer zu sein scheinen, Dibromnitrophenol und die unten folgenden Verbindungen nebst Salzen und Derivaten.

Amidobenzolsulfosäuren. Die Ausbeute an m-Säure bei der *Sulfurirung des Nitrobenzols* (und Reduction) ist 78,6 %, die an p-Säure bei der *Sulfurirung des Anilins* nach Schmitt 55,2 %. Die Hauptproducte der beiden Reactionen sind demnach verschieden. J. Post und F. Witting [6]).

Brom-o-nitro-p-benzolsulfosäure, $C^6H^3\overset{1}{Br}(\overset{2}{NO^2})(\overset{4}{SO^3H})$ ist die Constitution der zwei Säuren, welche 1) nach Post und Augustin [7]) durch Sulfurirung von o-Bromnitrobenzol, 2) nach Goslich [8]) durch Nitrirung von Parabrombenzolsulfosäure entstehen, aber von ersteren für verschieden gehalten wurden, während jetzt von L. W. Andrews [9]) ihre Identität nachgewiesen wird. Die Sulfurirung zu (1) geht sehr schön durch $S^2O^7H^2$ in einer Stunde vor sich, während

1) Pogg. Beibl. **3**, 855.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 302.
3) Berl. Ber. **13**, 19.
4) Ann. Ch. **205**, 33 bis 112.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 240 ff.; 1874, 341; 1875, 258, 267, 371, 377; 1877, 304, 305 ff., 308; 1879, 281.
6) Ann. Ch. **205**, 33, spec. 110.
7) Berl. Ber. **8**, 1559; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 258.
8) Ann. Ch. **180**, 98; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 257.
9) Berl. Ber. **13**, 2127.

(2) am bequemsten durch Eintragen von Brombenzol (1 Thl.) in ein Gemisch gleicher Theile von $S^2O^7H^2$ und SO^4H^2, nachherigen Zusatz von Bariumnitrat (2 Thle.), Verjagen der überschüssigen NO^3H und Darstellung des Barytsalzes gewonnen wird. Ba-salz: + H^2O; Zn-salz: + $2H^2O$; Cu-salz: + $9^1/_2 H^2O$; *Chlorid:* Erweichungspunkt 40—50°; *Amid*: Schmp. 176°.

Werden diese zwei (identischen) Säuren mit $Fe(OH)^2$ reducirt, so entsteht Brom-o-amido-p-benzolsulfosäure, $C^6H^3\overset{1}{Br}(\overset{2}{NH^2})(\overset{4}{SO^3H})$, eine Säure, welche ihrerseits wieder als identisch mit der durch Sulfurirung von o-Bromanilin gewonnenen β-Säure befunden wird (L. W. Andrews [1])). Glänzende kurze vierseitige Prismen, farblos oder rosafarbig. Kein Krystallwasser (entgegen Goslich, s. o.). 100 Thl. Lösung enthalten bei 21° 2,55 Thle. Säure. Ba-salz: + $3H^2O$, Warzen oder Nadeln, leicht sich bräunend, Löslichkeit: 1:17; K-salz: + H^2O, gelbliche sechsseitige Nadeln.

o-Nitroamidobenzolsulfosäure, $C^6H^3(\overset{1}{NO^2})(\overset{2}{NH^2})(SO^3H)$ (J. Post und E. Hardtung [2])). Bei mehrstündigem Erhitzen von o-Nitranilin mit rauchender Schwefelsäure auf 100—180°. *Freie Säure:* in H^2O und Alkohol leicht löslich. Ba-salz; + $2^1/_2$ aq. dunkelgelbe, lange, zerbrechliche Nadeln. Ca-salz: + $2^1/_2$ aq, hellgelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. K-salz: + H^2O, dunkelgelbe Nadeln, leicht löslich.

m-Nitroamidobenzolsulfosäure, $C^6H^3(\overset{1}{NO^2})(\overset{3}{NH^2})(SO^3H)$. Aus Metanitranilin + rauchender SO^4H^2 bei 175°, oder krystallisirter SO^4H^2 bei 160°. *Freie Säure:* grosse, gelbbraune Prismen. Ba-salz: + $2H^2O$, in dem 6—8fachen Gewicht siedenden Wassers löslich, dunkelbraune Spiesse oder Tafeln. Ca-salz: + $4H^2O$, dunkelgelbe Nadeln, in heissem H^2O leicht löslich.

o-Diamidobenzolsulfosäure. Durch Reduction der obigen Nitramidosäure, oder durch Sulfurirung von o-Diamidobenzol [3]). Farblose bis rosagefärbte Nadeln. Ba-salz: + $5^1/_2$ aq, in H^2O sehr leicht löslich, hellbraune dünne Tafeln; in Alkohol weniger löslich. Ca-salz: + $3H^2O$, ähnlich; braune, derbe Nadeln.

m-Diamidobenzolsulfosäure. Ebenfalls aus m-Nitramidobenzolsulfosäure oder aus m-Diamidobenzol darstellbar [3]). Krystallisirt, dimorph. Ba-salz: + $6H^2O$, braune Prismen, in H^2O sehr leicht

1) Berl. Ber. **18**, 2126.

2) Berl. Ber. **18**, 38; ausführl. Ann. Ch. **205**, 96 ff..

3) Vgl. unter »Gesetzmässigkeiten bei der Substitution« pag. 249.

löslich. Ca-salz: + 5½ H^2O, fast farblose, leicht lösliche, derbe Prismen. Krystallbeschreibung der Säure von Levin.

Ueber die Constitution der α- und β-*Nitrobenzol-m-disulfosäuren*: H. von Reiche [1]). Die α-Säure ist $(NO^2)(\overset{2}{SO^3}H)(\overset{4}{SO^3}H)$, die β-Säure: 1, 3, 5.

Azobenzolsulfosäuren. *p-Dichlorazobenzolmonosulfosäure*, $C^{12}H^7Cl^2N^2(SO^3H)$, A. Calm und K. Heumann [2]). Aus p-Dichlorazobenzol und schwach rauchender SO^4H^2 bei 140—150° und mehrstündigem Erwärmen. Feine rothgelbe Nadeln, wenig in kaltem, leichter in heissem H^2O und Alkohol löslich. Bei 120° sich zersetzend. Na-salz: goldglänzende Blättchen. Auch das K-, Ag-, $C^6H^5NH^2$-salz krystallisiren. Wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze setzt die Säure sogar die Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Alkalisalzen in Freiheit. Verdünnte HCl oder H^2SO^4 fällen die Säure aus ihrer wässrigen Lösung — wie die nicht chlorirte Säure — aus.

Phloroglucin-azo-p-benzolsulfosäure, $C^6H^4(\overset{4}{SO^3}H)_\overset{1}{N}=N_C^6H^2(OH)^3$ (J. H. Stebbins [3]). Unter Anwendung einer alkalischen Lösung des (Barth'schen [4])) Phloroglucins sofort niederfallend. Stark metallisch glänzende, gelbe Blättchen, aus dem Na-salz durch HCl. Na-salz: orangefarbige Blättchen, in H^2O leicht, wenig in Alkohol löslich.

Ueber *Azofarbstoffe* aus Anilin-, Naphtylamin-, Xylidin- u. s. w. -diazosulfosäuren und Naphtol-, Resorcin- etc. -sulfosäuren vgl. auch R. Meldola [5]).

Ueber die *Sulfurirung* des *Amidoazobenzols* vgl. Fr. Grässler [6]).

Ueber die *Azo-*, *Hydrazo- und Azoxybenzoldisulfosäuren* (von Vfn. Azo . . . -sulfosäuren genannt) der *Metareihe*, über welche H. Limpricht [7]) schon berichtet hat, liegen jetzt ausführliche Mittheilungen von Mahrenholtz und Gilbert [8]) Brunnemann [9]) Balentine [10]) und Jordan [11]) vor. Wir entnehmen denselben Folgendes wesentlich Neue:

m-Azobenzoldisulfosäure, $C^6H^4(SO^3H)_N=N_C^6H^4(SO^3H)$. Die Darstellung des Kalisalzes wird durch Einleiten von CO^2 in die

1) Ann. Ch. **208**, 64.
2) Berl. Ber. **18**, 1180.
3) Berl. Ber. **13**, 715.
4) Berl. Ber. **12**, 417.
5) Berl. Ber. **13**, 942.
6) Berl. Ber. **13**, 942.
7) Berl. Ber. **11**, 1044; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 297.
8) Ann. Ch. **202**, 331.
9) Ann. Ch. **202**, 340.
10) Ann. Ch. **202**, 351.
11) Ann. Ch. **202**, 260.

Reactionslösung vereinfacht. Die freie Säure ist nicht, wie früher angegeben, schwerlöslich, vielmehr sehr leichtlöslich (auch in Alkohol und Aether) und zerfliesslich. Gelbbrauner, krystallinisch erstarrender Syrup. Das Kalisalz krystallisirt mit und ohne Krystallwasser. Barytsalz: nicht 5, vielleicht 1 H^2O. Kalksalz, + 4 H^2O: gelbe Tafeln, leicht löslich. Das *Chlorid* gibt mit Alkohol den *Aethyläther*, $C^{12}H^8(C^2H^5)^2N^2S^2O^6$. Goldgelbe Nadeln, Schmp. 100°. Das *Amid* schmilzt bei 295°. Ein *Isomeres* (?) soll aus m-Nitrobenzoldisulfamid, NaOH und Zn entstehen, das rothgelbe Nadeln bilden soll, Schmp. 254°. Das *Paraazobenzoldisulfamid* schmilzt bei 176°.

m-Hydrazobenzoldisulfosäure, $C^6H^4(SO^3H)$-NH-NH-$C^6H^4(SO^3H)$. Monoklin. Das *Amid* scheint aus dem Amid der Azosäure erhalten zu werden. Natronsalz, + 3½ H^2O: gelbliche, monokline Prismen. Ca-salz, + 4H^2O, kaum gefärbt, ähnlich. Die Säure wird durch $KMnO^4$ nicht zur Azo- oder letztere zu Azoxysäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Wasser auf 210—240° bleibt sie wesentlich unverändert; die Bildung der Monosulfosäure, $C^{12}H^9(NH)^2(SO^3H)$, die mit Salzen früher [1]) beschrieben wurde, wird also *nicht* bestätigt. Mit verdünnter HCl auf 230° 12—15 Stunden erhitzt zerfällt sie theilweise unter *Benzidin*bildung, welcher wahrscheinlich die von *Benzidinschwefelsäure* [2]) vorausgeht, von der ein Barytsalz dargestellt werden konnte. — *Salpetrige Säure*, am besten beim Einleiten in die kalt gesättigte Lösung des Kalisalzes geleitet, liefert eine schmutzigweisse, bald braune *Diazo*-Verbindung, in (rhombischen) Tafeln, die sich in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem und Alkohol wenig löst und beim Kochen mit H^2O Stickstoff entwickelt. Bei 93—94° explodirt sie; sie soll die Formel $C^{12}H^{10}N^4S^2O^6$ (+ $2H^2O$) [3]) besitzen (also 2 H gegen N^2O^2 ersetzt) und schon bei gewöhnlicher Temperatur ihr Krystallwasser nebst etwas N verlieren. Bei 90° sollen 4 N entweichen und eine Verbindung $C^{12}H^{10}S^2O^8$ (?), eine braune, amorphe, nur in kaustischen Alkalien lösliche Masse, zurückbleiben. Eine ähnliche Substanz scheint Alkohol unter Druck ohne Aldehydbildung zu liefern. Beim Verdampfen der rohen diazotirten Lösung entsteht »saures dinitrophenolsulfosaures Kali« (s. dies).

Beim Kochen der Diazoverbindung selbst mit H^2O entsteht eine »Phenolsulfosäure« (siehe diese), wobei O frei werden müsste (?).

Brom und Wasser erzeugen in der Kälte aus m-Hydrazobenzol-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 297.
2) Ann. Ch. 154, 213, P. Griess.
3) Die gegebene Constitutionsformel dieser und der folgenden Diazoverbindungen erscheinen nicht gerade wahrscheinlich (Ref.).

disulfosäure eine (Di-, siehe unten, und eine) *Tetrabromhydrazobenzoldisulfosäure*, $C^{12}H^{8}Br^{4}N^{2}S^{2}O^{6}+\left\{\begin{matrix}4\\2\end{matrix}\right\}H^{2}O$. Schöne durchsichtige, fast farblose, tafelförmige Krystalle mit vielen Flächen, + $4H^{2}O$, oder weisse Nadeln + $2H^{2}O$; beide verwittern und färben sich im Sonnenlicht braun. Bei 170° Zersetzung. 2 Reihen Salze, von denen die $(NH^{4})^{1}$-, K^{1}-, K^{2}-, Ba-, Ca-, Pb-, Ag-salze beschrieben werden. Ein Chlorür scheint nicht gebildet zu werden, dagegen eine »Diazoverbindung«. Das Silbersalz, mit $H^{2}O$ bei 210° gibt *Dibromhydrazobenzoldisulfosäure*, + $H^{2}O$, auch direkt beim Bromiren erhaltbar. Feine, weisse, in $H^{2}O$ leicht lösliche Nadeln; bildet neutrale und saure Salze mit K; auch Ca-, Ba-, Pb-, Ag-salze und eine Diazoverbindung werden beschrieben. *Azoxybenzoldisulfosäure*, $C^{6}H^{4}(SO^{3}H)_N^{2}O_C^{6}H^{4}(SO^{3}H)$. Es seien noch erwähnt, das NH^{4}-salz, + $2H^{2}O$, Prismen; das *Amid*, gelbe, monokline Prismen, Schmp. 273°, und das zur Erkennung dienende *Chlorid*, Schmp. 138°. Wird von Br, $N^{2}O^{3}$, SO^{2} nicht verändert; $(NH^{4})^{2}S$ reducirt zur Azo-, $SnCl^{2}$ zur Hydrazosäure.

Azobenzoltetrasulfosäuren, $C^{6}H^{3}(SO^{3}H)^{2}_N{=}N_C^{6}H^{3}(SO^{3}H)^{2}$, (von Limpricht Azobenzol*di*sulfosäuren genannt) beschreibt H. von Reiche[1]).

Die *α-Säure*, aus der α-Nitro-m-benzoldisulfosäure (1, 2, 4, NO^{2} in 1) durch Erhitzen des Barytsalzes mit Barytwasser und Zinkstaub erhalten, ist braun, krystallinisch, leicht zerfliesslich. Salze leicht löslich. Liefert keine sauren Salze. *Kaliumsalz* + $3H^{2}O$, mikroskopische Prismen; NH^{4}-salz: gelbe Krystalle. Ba-salz, + $5H^{2}O$: feine weisse Nadeln; Pb-salz krystallinisch. Kein *Chlorür* erhaltbar mit PCl^{5}. $SnCl^{2}$ scheint zur entsprechenden *α-Hydrazosäure* zu reduciren (?) [K-salz: 2 $H^{2}O$; saures Salz: 2½ $H^{2}O$; Ba-salz: 1½$H^{2}O$?; Pb-salz: $4H^{2}O$.], deren Existenz daraus gefolgert wird, dass $N^{2}O^{3}$ und Alkohol (?) m-Benzoldisulfosäure liefert, während sie die Azosäure nicht verändern.

Die *β-Säure*, aus der β-Nitrosäure (1, 3, 5, NO^{2} und 1), ist der α-Säure sehr ähnlich. K-salz + $3H^{2}O$; Ba-salz + $4H^{2}O$. Das *Chlorür* schmilzt bei 58°, das *Amid* bei 222°. $SnCl^{2}$ bildet die *β-Hydrazosäure*, Ba-salz + 7½ (?) $H^{2}O$; das K-salz liefert mit $N^{2}O^{3}$ anscheinend diazobenzoldisulfosaures Kali (?).

---

1) Ann. Ch. **208**, 64.

PHENOLE.

Allgemeines. Die flüchtigen *Phenole*, deren Aetherschwefelsäuren im menschlichen Harn vorkommen, bestehen nach L. Brieger [1]) wesentlich aus Parakresol neben wenig Phenol und (wahrscheinlich) Spuren von Orthokresol. Nachweis durch Bildung der Sulfosäuren und durch Schmelzen mit KOH.

Nach einer früheren Untersuchung von Fatianoff [2]) entsteht aus C^6H^5OK und $Cl_CO^2C^2H^5$ Phenyläthylkohlensäureäther, $CO\langle{OC^6H^5 \atop OC^2H^5}$. Georg Bender [3]) hat nunmehr das Verhalten einer grösseren Anzahl von *Phenolaten* gegen *Chlorkohlensäureäther* untersucht und folgende Verbindungen erhalten: *Dikohlensäure-p-phenylendiäthyläther*, $C^6H^4(OCO^2C^2H^5)^2$. Aus Hydrochinon. Grosse, farblose Nadeln, bei 101° schmelzend, durch kochendes Anilin, Säuren, Alkalien nicht verändert. — Resorcin liefert wesentlich seinen Mono- und Diäthyläther, keine analoge Verbindung. — Wieder anders reagirt *Brenzcatechin*; es erzeugt neben KCl und $CO^3(C^2H^5)^2$ *Kohlensäure-o-phenylenäther*, $C^6H^4\langle{O \atop O}\rangle CO$, bei 118° schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen mit o-Toluidin o-Ditolylharnstoff unter Regeneration von Brenzcatechin liefern. — *Pyrogallol* erzeugt eine Verbindung $C^9H^8O^4$, deren Verhalten die Bezeichnung *Phenenyläthylorthokohlensäureäther*, $C^6H^3{\equiv}O^3{\equiv}C_O_C^2H^5$ nahe legt. Sie bildet bei 105° schmelzende, perlmutterglänzende Schuppen, gibt beim Kochen mit Aminbasen Harnstoffe, wird durch concentrirte HCl bei 200° in Pyrogallol, CO^2 und C^2H^5Cl, durch kalte Natronlauge in Pyrogallol CO^2 (und C^2H^6O?) zerlegt. — *Phloroglucin* erzeugt eine vielleicht analoge, schlecht charakterisirte Substanz.

Die drei *Kresole* bilden die drei *Tolyläthylkohlensäureäther*, $CO\langle{OC^7H^7 \atop OC^2H^5}$. o-Verbindung: Bei 235—237° siedende, dünne, gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch; m-Verbindung: Siedpunkt 245—247°, nicht ganz unzersetzt destillirbar; p-Verbindung: Siedpunkt 245°. Sie werden von Alkalien beim Erwärmen nicht verändert. — *Orcin* liefert neben anderen Producten in nicht reichlicher Menge eine Substanz $C^{15}H^{12}O^4$ in bei 195° unter Zersetzung schmelzenden gelben Nadeln, wohl *Toluylenorthokohlensäureäther*,

1) Z. phys. Ch. **4**, 204.
2) Zeitschr. f. Ch. 1864, 77.
3) Berl. Ber. **13**, 696; Inaug.Dissert. Berlin, 1880.

$C\begin{matrix}\nearrow O^2{=}(C^6H^3{-}CH^3) \\ \searrow O^2{=}(C^6H^3{-}CH^3)\end{matrix}$. — Weiteres vgl. bei Naphtol.

L. Saarbach [1]) hat eine weitere Reihe von **Phenol-äthern** dargestellt, welche nach Analogie der Heintz-Fritzsche'schen »Oxyphenylessigsäure« [2]) aus Phenolaten und halogensubstituirten Fettsäuren entstehen. Die schon beschriebene [3]) *Phenol-α-Monochlorpropionsäure*, $C^6H^5{-}O{-}CH\begin{matrix}CH^3 \\ COOH\end{matrix}$ (unzweckmässigerweise vom Vf. als »Oxyphenylpropionsäure« [4]) bezeichnet), bildet ein mit $1^1/_2$ Mol. H^2O in langen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, das bei weiterem Erhitzen schmilzt; ein Kalksalz mit $2H^2O$, kurze, wasserklare Säulen, in Alkohol sehr schwer löslich; ein Silbersalz, kleine, spitzige, am Licht sich leicht schwärzende Nadeln; ein Kupfersalz als hellgrünes schon unter Wasser schmelzendes Pulver. *Aethyläther*: angenehm schwach chloroformähnlich riechend, siedet unzersetzt bei 243—244°. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Spec. Gew. bei 17,5° 1,360. *Amid:* lange Nadeln, in kaltem H^2O unlöslich, in heissem mässig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 130°. Bildet ein HCl- und ein H^2SO^4-salz. Die *Bromphenol-α-oxypropionsäure* schmilzt bei 105—106°, ist äusserst leicht in Alkohol und Aether, in heissem H^2O ziemlich schwer löslich. Nadeln, die sich an der Luft bräunlich färben. Concentrirte NaOH spaltet kein Brom ab; sondern bildet ein nadelförmiges, zerfliessliches Na-salz. *Eugenol-glycolsäure*, $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)O{-}CH^2{-}COOH$. Beim Eintragen von Natronlauge (spec. Gew. 1,34) in ein erwärmtes Gemisch von Monochloressigsäure und Eugenol. Viele Centimeter lange, farblose, seideschimmernde Nadeln, die bei 80 bis 81° schmelzen. Natronsalz + $1^1/_2$ H^2O, harte, spiessige Krystalle, bei 110° schmelzend. *Thymol-glycolsäure*, $C^6H^3(C^3H^7)(CH^3){-}O{-}CH^2{-}COOH$ (»Oxythymylessigsäure« vom Vf. genannt). Lange, glasglänzende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich. Schmp. 148°. Unter theilweiser Zersetzung destillirbar. *(Phenol-weinsäure)* scheint aus Dibrombernsteinsäure nicht in analoger Weise zu entstehen. *Orcin-di-glycolsäure*, $C^6H^3(CH^3){=}[O{-}CH^2{-}COOH]^2$ (»Dioxyorcyldiessigsäure« genannt). Mikroskopische Nädelchen, in kochendem H^2O

---

1) J. pr. Ch. [2] **21**, 151; vgl. Berl. Ber. **13**, 776.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 383.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 385.

4) Worunter ja $C^6H^4\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow CH^2{-}CH^2{-}COOH\end{matrix}$, z. B. Hydroparacumarsäure zu verstehen ist.

ziemlich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Aetherificirt sich schon mit kaltem Alkohol. Starke, zweibasische Säure. Schmp. 216—217°. Neutrales Natronsalz: + 3 H^2O, in Wasser ausserordentlich leicht löslich; aus Alkohol: schöne Nadeln. Neutrales Kalisalz: (+ 3 H^2O), blumenkohlartige Gebilde; aus Alkohol kurze Nadeln. Kalksalz: + $2H^2O$, leicht löslich; Cu-salz: flockiger, grüner Niederschlag; Pb-salz: dünne, glasglänzende Blättchen. — Neutraler *Aether:* kleine bei 107° schmelzende weisse Nädelchen. In H^2O unlöslich, durch H^2O aus Alkohol ölförmig abgeschieden. *Amid* existirt, auch ein HCl-salz davon. Verdünnte NO^3H liefert unter heftiger Reaction ein hellrothes Pulver, aus Alkohol krystallisirbar: *Mononitroorcin-di-glycolsäure*, $C^6H^2(CH^3)(NO^2)=[O_CH^2_COOH]^2$. In Aether leicht löslich, bei 140° schmelzend. Mikroskopische Pyramiden. Ein Isomeres scheint sich nebenbei zu bilden, das leichter löslich ist und in farblosen monoklinen Täfelchen krystallisirt. Auch P. Spica [1]) erhielt *Thymolglycolsäure* durch Einwirkung von natürlichem Thymol und concentrirter Natronlauge auf Monochloressigsäure, Ansäuren des Reactionsproductes in wässeriger Lösung mit Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniumcarbonat, Ausschütteln des Thymols durch Aether und nochmaliges Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure, wobei die Säure als weisser Niederschlag fällt. Sie schmilzt bei 147 bis 148°. Bariumsalz, $(C^{12}H^{15}O^3)^2Ba + 2H^2O$, leicht löslich; Bleisalz käsiger Niederschlag; Silbersalz mikroskopische Krystalle; Aethylester, Siedpunkt 290°; Amid, Schmp. 96—97°. Bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Camphothymol (Carvacrol) entstehen ausser *Carvacrolglycolsäure*, auch andere Producte. Erstere schmilzt bei 149°. Ba-salz leicht löslich; Pb-salz in Wasser wenig löslich, krystallisirt aus Alkohol; Ag-salz mikroskopische Krystalle; Aethylester, Sdp. 289°, Schmp. 100°; Amid, Schmp. 67—68°. Von einer neben Carvacrolglycolsäure entstehenden, bei 126—127° schmelzenden Säure wurde festgestellt, dass sie die Zusammensetzung der *Thymotinsäure* hat.

»Das Phenol im thierischen Haushalt«, von R. Engel [2]).

Unterscheidungsmerkmale von Phenol, Kresol und Kreosot werden von H. Allen [3]) gegeben.

Dass das *Phenol* Ueberschmelzungserscheinungen zeigt, wird von H. Barnouvin [4]) als neu gemeldet.

---

1) Gaz. ch. it. **10**, 340; Berl. Ber. **13**, 1992.

2) Ann. chim. phys. [5] **20**, 230.

3) Dingl. pol. J. **236**, 351; referirt aus »Pharmaceut. Centralhalle« 1880, **20**, 65.

4) Ch. Z. 1880, 571; aus Rép. pharm. **36**, 350.

Um das *Rothwerden* des Phenols *beim Aufbewahren* zu vermeiden, muss beim Ein- und Umfüllen nach J. Hager [1]) ammoniak- und besonders ammoniumnitrithaltige Luft sorgsam vermieden werden (durch deren Einfluss diese Färbung hervorgerufen wird).

Giftige Eigenschaften des Phenols: Binnendijk [2]).

Volumetrische Bestimmung des Phenols: Decener [3]). Titrirtes Bromwasser wird zu einer weniger als 1procentigen Phenolflüssigkeit zugefügt, bis Jodkaliumstärkepapier freies Brom anzeigt.

Phenol, + N^2O^3 in ätherischer Lösung: L. Barth [4]).

Eine neue Klasse von **Phenolfarbstoffen** ist von C. Reichl [5]) durch Erhitzen von Phenolen (Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon, Resorcin, Orcin, Pyrogallol) mit *Glycerin* (auch mit Kohlehydraten, Mannit, Qercit, Erythrit, Glycol) dargestellt worden. Sie werden mit dem gemeinsamen Namen »*Glycereïne*« bezeichnet.

Wird Phenol (2 Th.) mit Glycerin (2 Th.) und (1—2 Th.) Schwefelsäure längere Zeit auf 110—120° erhitzt, so entsteht ein brauner amorpher Farbstoff, das »*Phenolglycereïn*«, dessen Analyse zur Formel $C^9H^{10}O^2$ (oder $C^6H^6O + C^3H^8O^3 - 2H^2O$) führt. In Eisessig, Alkohol, kochendem H^2O löslich, in Benzol und CS^2 unlöslich. Löst sich in Alkalien, in deren Carbonaten und in NH^3 mit prachtvoll rother Farbe und färbt gelb und violettroth. Gibt eine Sulfosäure (C. Reichl [5])).

Phenol entsteht beim Schmelzen der Benzarsinsäure mit Kali, A. Michaelis [6]).

Phenolglycolsäure, $C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COOH$, bleibt beim Durchgang durch den Organismus unverändert (M. Nencki und P. Giacosa [7])).

Das *Phenetol* wird nach A. Kossel [8]) im Organismus der Thiere zersetzt und als eine gepaarte Säure, welche Verf. *Chinäthionsäure* nennt, im Harne ausgeschieden. Die Chinäthionsäure dreht die Ebene des polarisirten Lichtes ca. 63° nach links. Längeres Kochen mit verdünnter Säure spaltet die Säure unter Bildung von *Chinon*. Verf. ist daher der Ansicht, dass eine der beiden folgenden Formeln der Chinäthionsäure angehöre:

$$C^6H^4\begin{cases}C^6H^9O^7\\OC^2H^4OH\end{cases} \quad \text{oder} \quad C^6H^4\begin{cases}OH\\OC^2H^4\text{-}C^6H^9O^7\end{cases}$$

1) Dingl. pol. J. **236**, 504; aus Pharm. Centralhalle 1880, pag. 77; C.Bl. **11**, 178; Ph. Ztg. Russl **19**, 177; Arch. Pharm. [3], **16**, 300.
2) Arch. Pharm. [3], **16**, 373.
3) Arch. Pharm. [3], **17**, 155.
4) Wien. Monatsh. **1**, 869.
5) Dingl. pol. J. **235**, 232.
6) Berl. Ber. **13**, 2177.
7) Z. phys. Ch. **4**, 325.
8) Z. phys. Ch. **4**, 296.

Chlorirte Phenole. *Monochlorphenetol*, $C^6H^4Cl_OC^2H^5$ wird nach Edward J. Hallock[1]) aus Phenetol, $KClO^3$ und HCl am bequemsten dargestellt. Geruch anisölartig. Durch concentrirte NO^3H (nicht rauchend) nitrirt bildet es ein erstarrendes Oel.

Chlornitrophenetol, $C^6H^3Cl(NO^2)(OC^2H^5)$, schöne weisse, dem p-Nitrophenetol ähnliche Nadeln. Es schmilzt bei 61° und ist daher vielleicht identisch mit Faust und Saame's[2]) p-Chlor-o-nitrophenetol, riecht aber nicht unangenehm, wie letzteres soll.

Dichlorphenol. Das im Jahresber. f. r. Ch. 1878, 309 besprochene Dichlorphenol ist ein Trichlorphenol (siehe dies).

Trichlorphenol oder ein Gemisch von Trichlorphenol mit Mono- und Dichlorphenolen [»Polychlorphenol«] wird statt des Phenols, da es weniger ätzend wirkt als dies, von C. O. Cech[3]) zum Desinficiren von Wunden, Imprägniren der Verbände etc. in Vorschlag gebracht.

Wie auch Dianine[4]) mittheilt, wirkt das Gemisch von Phenol und Chlorkalk auf faulende Wunden günstiger als die Bestandtheile für sich. Beim Mischen beginnt sogleich eine Reaction: es bildet sich hauptsächlich *Trichlorphenol*, — neben etwas *Di-* und vielleicht *Mono*-Verbindung — in Form der Calciumverbindungen, aus welchen man durch Zerlegen mit HCl und Destilliren mit Wasserdampf die Bestandtheile isoliren kann.

Trichlorphenol mit CrO^3 in $C^2H^4O^2$ statt mit NO^3H oxydirt, gibt wesentlich Chloranil.

Tribromphenol gibt analog Bromanil und eine amorphe Substanz; mit rother rauchender NO^3H, zuweilen *Dibromchinon* statt des gewöhnlich entstehenden *o-Brom-dinitrophenols*. S. Levy und G. Schultz[5]).

Das unten besprochene Chinonchlorimid gibt mit concentrirtem HCl salzsaures (*Mono-* und) *Trichloramidophenol* (früher, s. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 309 beschrieben als »*Dichloramidophenol*«). Das Sulfat liefert nach der Griess'schen Reaction ein bei 54,1—54,5° schmelzendes, bei 248,5—249,5° siedendes *Trichlorphenol*, welches nicht in H^2O, aber in Alkohol, Aether, Benzol löslich ist. Sehr lange anhaftender Geruch, stark saure Eigenschaften; Ba-salz krystallisirt hübsch. *Von dem bekannten Trichlorphenol* (Schmp. 68°)

---

1) Amer. Ch. J. **2**, 258.
2) Zeitschr. f. Ch. 1869, 450.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 345; Berl. Ber. **13**, 2437.
4) Bull. soc. chim. **34**, 345; Berl. Ber. **13**, 2403.
5) Berl. Ber. **13**, 1427.

verschieden. Entsteht auch aus *Nitrosophenol,* concentrirter HCl und Diazotirung. A. Hirsch [1]).

Gebromte Phenole. *Tribromphenolbrom* $C^6H^2Br^3(OBr)$; R. Benedikt [2]). Schon mitgetheilt. Nach einer weiteren Publication wird es durch verdünnte Alkalien oder wässriges NH^3, wenn seine Benzollösung mit diesen geschüttelt wird (nicht für sich) in Tribromphenol verwandelt. — Es krystallisirt schön aus heissem Benzol. Beim Erhitzen mit concentrirtem H^2SO^4 wird es ganz glatt übergeführt in das

Tetrabromphenol $C^6Br^4H(OH)$ Körners [3]). Letzteres, fein in H^2O suspendirt, gibt mit überschüssigem Bromwasser *Tetrabromphenolbrom*, $C^6HBr^4(OBr)$, das bei 121° schmelzende schön gelbe oft zolllange keilförmige Platten bildet. Monokline Vierlinge, gemessen von Ditscheiner. Wird durch Kochen mit Alkohol oder Sn und HCl wieder in Tetrabromphenol verwandelt, mit concentrirter H^2SO^4 bei 150° liefert es glatt das

Pentabromphenol Körners [3]), schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 222°, auch nach K.'s Methode leicht zu erhalten. Das

Pentabromphenolbrom, C^6Br^5OBr *(-Hexabromphenol)* bildet körnige rhombische Krystalle von rein gelber Farbe, Schmp. 128°. Messung von Ditscheiner. Kochender Alkohol, Anilin etc. bilden Pentabromphenol (R. Benedikt [4])).

Nitrirte Phenole. *o-Nitrophenol* + P^2S^5: A. W. Hofmann [5]).

Das »*vierte Nitrophenol*« Fittica's [6]) hat S. Natanson [7]) unter Beobachtung von F.'s Vorschriften darzustellen gesucht, aber nicht erhalten können. Vielmehr resultirte das bei 45° schmelzende o-Nitrophenol neben sehr wenig p-Nitrophenol (114°) und etwas unangegriffenem Phenol. — F. Fittica [8]) gibt darauf eine detaillirtere Vorschrift zur Darstellung des »vierten« Nitrophenols und bleibt dabei, dass es unter besonderen Verhältnissen sich bilde, von den drei bekannten verschieden sei, zunächst in Verbindung mit Phenol erhalten werde und bei der Reduction ein viertes Amidophenol (s. d.) liefere. Es erstarre nunmehr bei Winterkälte zu gelben Nadeln, schmelze bei 34—35°, bilde ein leicht lösliches Na-salz, und sei in H^2O erheblich löslicher als das Orthonitro-

---

1) Berl. Ber. **18**, 1908.
2) Wien. Ber. **79**, 871; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 310; Ann. Ch. **199**, 127.
3) Ann. Ch. **187**, 199.
4) Wien. Monatsh. **1**, 360; Berl. Ber. **18**, 2084.
5) Berl. Ber. **13**, 19.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 310; Berl. Ber. **12**, 2183.
7) Berl. Ber. **13**, 415.
8) Berl. Ber. **13**, 711.

phenol. Auch noch in einer späteren Abhandlung [1]) hält F. F. seine Angaben aufrecht und fügt den Siedepunkt, etwa 205° bei, bei welchem es übrigens »eine partielle Umwandlung in das o-Nitrophenol erleidet«.

Auch noch ein *fünftes Nitrophenol* glaubt F. Fittica [2]) in den Rückständen des »vierten« aufgefunden zu haben. Näheres bleibt abzuwarten. Auch bezüglich der Polemik zwischen F. F. und Ad. Claus [3]) muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

o-Nitroanisol siedet bei 276,5° (corr.). O. Mühlhäuser [4]).

p-Nitrophenoläthylenäther $(C^6H^4(NO^2)O\text{_})^2C^2H^4$ A. Weddige [5]). Vom Vf. »*Aethylendiparanitrophenol*« genannt. Entsteht durch Erhitzen von p-Nitrophenolnatrium mit Aethylenbromid auf 140°. Nicht in H^2O, aber in heissem Alkohol löslich, daraus in bei 142 bis 143° schmelzenden Nadeln krystallisirend. Gibt mit Sn und HCl anscheinend die zugehörige Base $[C^6H^4(NH^2)O\text{_}]^2C^2H^4$, aus heissem Alkohol in röthlich gefärbten Nadeln erhalten. — Neben dem Aethylenäther entsteht

p-Nitrophenolbromäthyläther, $C^6H^4(NO^2)\text{_}O\text{_}C^2H^4Br$ (»Bromäthyl-p-Nitrophenol« genannt). Schwach gelbe grosse Tafeln, Schmp. 62—63°. Gibt beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit p-Nitrophenolnatrium obigen Aethylenäther.

o-Nitrophenoläthylenäther (»Aethylendiorthonitrophenol«) analog dargestellt. Schwer löslich in Alkohol. Schmp. 162—163°. Er liefert eine in röthlich gefärbten Blättchen krystallisirende Base vom Schmp. 127—128°, daraus entsteht durch $K^2Cr^2O^7$ ein violetter Farbstoff. Der *o-Nitrophenol-bromäthyläther* schmilzt bei 38 bis 40°.

Dinitrophenol. Beim Verseifen des aus p-Azophenetol beim Nitriren nebenher entstehenden Dinitrophenetols (s. u.) mit HCl bei 150° resultirt ein Dinitrophenol, welches aus verdünntem Alkohol in fast wasserhellen, hellgelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 102 bis 103° krystallisirt und aus H^2O krystallisirt denselben Schmp. zeigt. Es scheint demnach von dem α- und β-Dinitrophenol (Schmp. 63—64° und 113—114°) verschieden zu sein (H. Andreae [6]).

Ein *Dinitrophenetol*, $C^6H^3(NO^2)^2(OC^2H^5)$, ist beim Nitriren des p-Azophenetols erhalten worden (H. Andreae [7])). Wird aus dem Rohproduct durch heisses H^2O ausgezogen; fast weisse seide-

1) Berl. Ber. **18**, 1535.
2) Berl. Ber. **18**, 1537.
3) Berl. Ber. **18**, 891.
4) Berl. Ber. **18**, 920.
5) J. pr. Ch. [2] **21**, 127; Berl. Ber. **18**, 572.
6) J. pr. Ch. [2] **21**, 335; Berl. Ber. **18**, 819.
7) J. pr. Ch. [2] **21**, 235; Berl. Ber. **18**, 819.

glänzende Blättchen, Schmp. 85°. Es gibt beim Erhitzen mit rauchendem HCl auf 150° das obige Dinitrophenol.

Tetranitrophenoläther, $(C^6H^3\overset{1}{N}O^2\overset{2}{N}O^2\overset{4}{)}{}^2O$, (α-Didinitrophenyläther« vom Vf. genannt) ist von C. Willgerodt [1]) durch Erhitzen von α-Dinitrochlorbenzol mit α-Dinitrophenolkalium auf 150—180 (— 200)° erhalten worden. Man kocht das Rohproduct mit Wasser und Alkohol aus, löst in Eisessig und fällt mit H^2O. In Eisessig, Benzol, $CHCl^3$, Amylalkohol beim Kochen leicht, in Aether schwer, in Alkohol kaum löslich. Schmp. 195°. Farblose kurze, dicke Krystalle. Beim Kochen mit Kalilauge wird Dinitrophenol regenerirt.

Nachweis von *Pikrinsäure* im Bier, Fleck [2]).

Aethylenjodopikrat, $C^6H^2(NO^2)^3O_C^2H^4J$, wird durch Erhitzen von $C^2H^4J^2$ und Silberpikrat in $CHCl^3$ auf 70—80° dargestellt. Fast farblose Krystalle, bei 69,5° schmelzend, durch Licht gelb gefärbt. In H^2O nicht, in Alkohol, Aether schwer, in $CHCl^3$ leicht löslich. Mit KCN Farbstoff, alkoholisches NH^3 wirkt ein. Vielleicht ist unter gewissen Bedingungen auch *Aethylenpikrat*, $[C^6H^2(NO^2)^3_O]^2C^2H^4$, als bei 78° schmelzende Substanz entstanden. $C^2H^4Br^2$ wirkt auf Kaliumpikrat bei 130° nicht ein (L. W. Andrews [3])).

Amidirte Phenole. *o-Amidophenol*, Einwirkung von P^2S^5: A. W. Hofmann [4]).

Das *vierte Amidophenol* Fittica's [5]) soll sich durch seinen Schmelzpunkt (150° nach späterer Angabe [6]) 151°), seine erheblich grössere Löslichkeit in H^2O und »wie es scheint« durch seine Krystallform (Nadeln) vom in Schuppen krystallisirenden, bei 170° schmelzenden o-Amidophenol unterscheiden. Nach wie vor glaubt F. F. die Analysen als Beweise der Reinheit seiner Substanzen benutzen zu können. Eine spätere Abhandlung [6]) enthält genauere Angaben über die Darstellung; man soll unter guter Kühlung reduciren, und keine HCl in erheblichem Ueberschuss anwenden, weil sonst »manchmal die Umwandlung in o-Amidophenol erfolgt«. Es bilde sich von letzterem bei gutem Arbeiten »nicht eine Spur«.

Ueber *o-Anisidin*, $C^6H^4\begin{smallmatrix}/OCH^3\\ \backslash NH^2\end{smallmatrix}$, macht Otto Mühlhäuser [7]) nähere Mittheilungen. Aus o-Nitrophenol oder aus dem käuflichen

---

1) Berl. Ber. **18**, 887.
2) Ph. Ztg. Russl. **19**, 372; C.Bl. anal. Chem. III. 77; Arch. Pharm. [3] **17**, 49.
3) Berl. Ber. **18**, 244; vgl. Weddige, J. pr. Ch. [2]. **21**, 127.
4) Berl. Ber. **18**, 19.
5) Berl. Ber. **18**, 711.
6) Berl. Ber. **18**, 1537.
7) Berl. Ber. **18**, 919.

Präparat durch fractionirte Destillation darzustellen. Siedepunkt 228° (corr.). Mit $H^2SO^4 + K^2Cr^2O^7$ schön weinrothe Färbung, resp. Oxydation zu einem Methoxylchinon (?) (siehe dies). HCl-salz, C^7H^9NO HCl: farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln, in H^2O und C^2H^6O leicht, in Aether schwieriger löslich. Sublimirbar. — HBr-salz: farblose (gewöhnlich violette) Krystalle. Aehnlich dem HCl-salz. — Saures Sulfat: verfilzte farblose Nadeln.

o-Acetanisid, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\NHC^2H^3O\end{matrix}\right.$, mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet perlmutterglänzende in Eisessig und heissem Wasser leicht, in kaltem H^2O schwer lösliche Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 303—305° unzersetzt destilliren.

Dinitro-o-Acetanisid, $C^6H^2(NO^2)^2(OCH^3)(NHC^2H^3O)$: Gelbe bei 147° schmelzende Krystalle.

o-Dimethylamidophenol, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$ (siehe o-Trimethylphenolammonium), kleine weisse, rhombische Prismen vom Schmp. 45°, ist in kochendem H^2O sehr wenig, in Alkohol, Aether, $C^2H^4O^2$, Kalilauge sehr leicht löslich. Ohne Zersetzung destillirbar. $FeCl^3$ färbt die Lösungen rothviolett. Es schmeckt anfangs beissend, hernach bitter. HCl-salz: Gummi.

o-Dimethylamidoanisol, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\N(CH^3)^2\end{matrix}\right.$ (siehe an eben genannter Stelle) ist ein basisches, nahezu wasserhelles, stark lichtbrechendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. HCl-salz: sechsseitige zerfliessliche Blättchen: Pt-salz: gelbe spitze, rhombische Prismen, in kochendem H^2O ziemlich leicht löslich.

p-Dimethylamidoanisol krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden, rhombischen Blättchen vom Schmp. 48°. P. Griess [1]).

Aethylirte o-Amidophenole und *o-Amidophenetole*. M. Förster [2]). *o-Amidophenetol*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ wird bequemer als nach dem üblichen Verfahren dargestellt, indem man mit Sn und HCl reducirt, die klare Flüssigkeit mit möglichst concentrirter Natronlauge bis zum Wiederlösen des meisten Zinnoxydhydrats versetzt und aus einer kupfernen Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Die untere Schicht des Destillats, vermischt mit dem ätherischen Extract der oberen Schicht, wird durch $CaCl^2$ getrocknet, der Aether ab-,

---

1) Berl. Ber. **18**, 246. 2) J. pr. Ch. [2] **21**, 341; Berl. Ber. **18**, 818.

dann das o-Amidophenetol überdestillirt. Es geht bei 229 und 756 mm als farblose ölige, an Licht und Luft sich rasch bräunende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack über, die auch bei —21° noch nicht erstarrt. Ausbeute 94,3 % der Theorie.

o-Aethylamidophenetol, $C^6H^4\langle^{NHC^2H^5}_{OC^2H^5}$. Das Amidophenetol vereinigt sich schon bei eintägigem Stehen mit Brom- oder Jodäthyl zu einem Gemisch von brom- oder jodwasserstoffsauren Salzen des monäthylirten und des ursprünglichen Amidophenetols, die schwer zu trennen sind. Beim Erwärmen (und besonders mit C^2H^5J) geht die Aethylirung leicht weiter, aber dann ist die Trennung ebenfalls schwierig. Am besten werden 100 gr. o-Amidophenetol mit 84 gr. C^2H^5Br in einem gut verschlossenen dickwandigen Filtrirkolben auf 60° 4—5 Stunden lang erhitzt, der gebildete farblose Krystallkuchen in H^2O gelöst, mit NaOH oder Na^2CO^3 zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt und destillirt. Bei 234—236° (bei 751 mm) siedende farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von beissendem Geschmack, welche bei —21° noch nicht erstarrt und an der Luft oder auch nur am Licht sich allmälig rothbraun färbt. Spec. Gew. bei 18,3=1,021. In Wasser fast unlöslich, nimmt aber etwas H^2O auf. Mit H^2O-dämpfen flüchtig, mit den üblichen Lösungsmitteln in allen (mit Alkohol in fast allen) Verhältnissen mischbar. Chlorkalklösung färbt nicht violett, sondern braunschwarz; ähnlich wirkt Bromwasser; $K^2Cr^2O^7$ + H^2SO^4 färben braunroth. Brom selbst verharzt. Die $CHCl^3$-lösung wird von Chlorkalk glatt angegriffen unter Bildung eines krystallinischen Products; Acetylchlorid bildet eine zähe, gelatinöse Masse; mit CS^2 entsteht kein H^2S; NH^4-salze werden nicht zerlegt. In concentrirter H^2SO^4 rothviolett löslich; Wasserzusatz gibt dann ein schmutziges Gelb. Die Salze sind in H^2O leicht löslich, daraus krystallisirbar, auch in Alkohol, nicht in Aether oder rauchender HBr. — *Bromwasserstoffsaures Salz*: schöne farblose, schief rhombische Tafeln, welche sich an der Luft schön pfirsichroth färben. Bildet bei raschem Erhitzen $C^2H^5Br + C^6H^4(NH^2)OC^2H^5$, sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen. — *Jodwasserstoffsaures Salz:* schief rhombische, schwach gelbliche Blättchen oder Säulen. Aehnlich dem HBr-salz. — *Chlorwasserstoffsaures Salz:* farblose Prismen; *Platinsalz*, durch rauchenden HCl gefällt, lange schief rhombische Prismen oder Täfelchen, äusserst löslich. Erträgt kein heisses Wasser. Neutrales *Oxalat*: kurze harte, dicke Prismen.

Sulfat und *Nitrat* krystallisiren. Verdünnte HNO^3 oxydirt sehr leicht; salpetrige Säure, in die alkoholische Lösung (des HCl-salzes am besten) geleitet, bildet ein Nitronitroso-o-äthylamidophenetol, etwa $C^6H^3(NO^2)\langle{}^{N(NO)C^2H^5}_{OC^2H^5}$, centimeterlange Säulen von süsslichem Geruch, die mit Sn und HCl eine in wässriger Lösung durch Luft sehr schnell himmelblau, schliesslich grün sich färbende Base gibt.

o-Aethylamidophenol, $C^6H^4\langle{}^{NHC^2H^5}_{OH}$. Aus dem Phenetol durch Erhitzen mit rauchender HCl auf 130° während 4—5 Stunden erhält man einen nach dem Verdunsten des C^2H^5Cl erstarrenden weissen Krystallkuchen des *salzsauren* o-Aethylamidophenols, der durch rauchendes HCl gewaschen wird. Nadeln oder schief rhombische Säulen; färbt sich, besonders wenn feucht, an der Luft rasch braun, lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Die daraus dargestellte freie Base ist sehr zersetzlich, aus viel Aether, dann heissem Benzol krystallisirbar, in CS^2 schwer, in $CHCl^3$ mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Bei 167,5° schmelzende, stets bräunlich gefärbte Blättchen, destillirt nicht unzersetzt bei 230—240°. — Brom wirkt verharzend, Chlorkalklösung und Bromwasser bräunen intensiv, ebenso CrO^3. — Schwächere Base als das zugehörige Phenetol; die Salze sind leicht zersetzlich, in H^2O und Alkohol leicht, in der concentrirten Säure schwer löslich. — *Platinsalz*: lange, schwach gelbe Nadeln. HBr-salz: kleine farblose, sich bräunende Prismen. HJ-salz: gelbliche, unbeständige Nadeln. N^2O^3, wie beim Phenetol zur Einwirkung gebracht, erzeugt *o-Aethylnitrosoamidophenol*; $C^6H^4(OH)\cdot N(NO)C^2H^5$, graue Blättchen, gegen Alkalien und Säuren indifferent, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich. Schmp. 121,5°. Scheint mit Sn und HCl das o-Aethylamidophenol zu regeneriren. *o-Diäthylamidophenetol*, $C^6H^4\langle{}^{N(C^2H^5)^2}_{OC^2H^5}$.

Am besten durch Erhitzen von o-Amidophenetol [oder der äthylirten Base] mit der 1½fachen theoretischen Menge C^2H^5J und etwas mehr als dem gleichen Volum Alkohol [um das Auskrystallisiren der salzsauren Monäthyl-Verbindung zu hindern] auf 120—130°, einen halben Tag lang, zu erhalten. — Farbloses, angenehm aromatisch riechendes, brennend gewürzhaft schmeckendes Oel vom Siedpunkt 227—228° bei 754,3 mm. Verändert sich nur wenig an der Luft. In H^2O fast unlöslich, aber H^2O lösend, mit H^2O-Dämpfen flüchtig. Schwächer als NH^3. Chlorkalklösung färbt rothviolett bis

weinroth, ähnlich Bromwasser; CrO^3 braunroth. Brom verharzt. Acetylchlorid wirkt nicht ein. Concentrirte H^2SO^4 löst schön violett, die Lösung wird durch H^2O dann schmutzig gelb gefärbt. Die *Salze* sind dicke leimartige, durchsichtige Massen, in H^2O und Alkohol sehr löslich. Die HBr-, resp. HJ-salze zersetzen sich sehr leicht beim Erhitzen glatt in C^2H^5Br resp. C^2H^5J und $C^6H^4\langle{}^{NHC^2H^5}_{OC^2H^5}$, also analog den Salzen des Diäthylanilins. *o-Diäthylamidophenol*, $C^6H^4\langle{}^{N(C^2H^5)^2}_{OH}$. Analog der Monoverbindung aus der vorigen Verbindung zu erhalten, doch entsteht erstere nebenher bei zu hohem Erhitzen. Klare farblose, gewürzhaft riechende und pfefferartig schmeckende, bei 219—220° siedende Base, die sich an Luft und Licht bald smaragdgrün färbt. Die dunkle Farbe verschwindet beim Erhitzen, kehrt beim Erkalten zurück. In Wasser und umgekehrt ein wenig löslich; feucht zersetzt sie sich stark bei der Destillation. Mit H^2O-dämpfen flüchtig. Chlorkalklösung färbt anfangs weinroth, Fe^2Cl^6 sofort tiefbraunroth; Bromwasser gibt einen gelben schwarz werdenden Niederschlag und eine violette nachher sich entfärbende Lösung. Concentrirte H^2SO^4 löst mit violetter beim Verdünnen verschwindender Farbe. Schwächer als NH^3. Salze krystallisiren sehr schön, sind aber leicht zersetzlich. Aus H^2O krystallisirbar. HBr-salz: rhombische, sich an der Luft rosa färbende Tafeln. HCl-salz: schief rhombische Säulen, auch Zwillinge; Pt-sals: vierseitige schwach gelbe Säulen; HJ-salz: gelbliche Tafeln oder Prismen, höchst zersetzlich. Oxalat: farblose Prismen.

Eine weitere Addition von C^2H^5J zu $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^5}_{N(C^2H^5)^2}$ und $C^6H^4\langle{}^{OH}_{N(C^2H^5)^2}$ tritt nur schwierig ein. Aus dem ersteren entsteht bei 100° mit C^2H^5J das HJ-salz unter Aethylenbildung (es wird also kein Ammoniumjodid $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^5}_{N(C^2H^5)^3J}$ erzeugt, während P. Griess (s. u.) ein solches, aber mit CH^3-Radicalen, erhalten hat); aus letzterem und C^2H^5J bei 110° ein Jodid $C^6H^4ON(C^2H^5)^3J$, welches aber kein Jodid einer Ammoniumbase ist, da es durch Kalihydrat zerlegt wird, sondern wahrscheinlich das HJ-salz des obigen Phenetols $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^5}_{N(C^2H^5)^2}$ HJ.

Ueber *Ammoniumbasen* der *Amidophenole* berichtet Peter

Griess [1]). Die freien (methylirten) Basen besitzen die Zusammensetzung $C^9H^{13}NO + H^2O$; die Halogenwasserstoffsalze die Formel z. B. $C^9H^{13}NO + HCl$. P. Griess gibt die Constitutionsformeln

$C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown N(CH^3)^3}$ für die Base; $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown N(CH^3)^3} + HCl$ »oder vielleicht« (Anm.) $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown N(CH^3)^3Cl} + H^2O$.

o-Trimethylphenolammonium, $C^9H^{13}NO+H^2O$ [2]). Eine kalte Lösung von 1 Th. salzsaurem o-Amidophenol in CH^4O, mit 3 Th. CH^3J und allmälig mit der erforderlichen Menge concentrirter Kalilauge vermischt, liefert mit HJ das HJ-salz (aus heissem H^2O umzukrystallisiren), aus welchem die Base durch Digeriren der Lösung mit Ag^2O oder Ag^2CO^3 dargestellt wird. Weisse Prismen, in kaltem H^2O und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich. Intensiv bitter schmeckend, durch KOH oder NH^3 nicht verändert. — $C^9H^{13}NO, HJ+H^2O$: weisse undeutliche, zu Platten verwachsene Prismen von stark saurer Reaction. — $[C^9H^{13}NO]^2, HJ$ aus der Lösung des vorigen Salzes durch Neutralisiren mit NH^3 abgeschieden, weisse, schwer lösliche Nadeln oder Prismen. — $C^9H^{13}NO, HCl + 2H^2O$: sehr leicht lösliche, lange Prismen. Auch ein nitroprussidwasserstoffsaures Salz, ein Platindoppelsalz $[C^9H^{13}NO, HCl]^2, PtCl^4$ und ein Perjodid werden beschrieben.

Die oben gegebene Constitutionsformel der Base wird nach P. G. gestützt durch ihr Verhalten bei der trockenen Destillation, wobei sie sich umlagert in $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OCH^3}{\diagdown N(CH^3)^2}$ (siehe o-Dimethylamidoanisol). Das salzsaure Salz gibt indess bei der trockenen Destillation $CH^3Cl + C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown N(CH^3)^2}$ (siehe o-Dimethylamidophenol).

Die entsprechende Base der Parareihe, *p-Trimethylphenolammonium*, krystallisirt in Täfelchen oder Prismen und ist der Orthobase sehr ähnlich. — Jodäthyl wirkt nicht wie Jodmethyl.

Weiterhin beschreibt P. Griess [3]):

Trimethylnitrophenolammonium, $C^9H^{12}(NO^2)NO$, welches in analoger Weise aus dem Amidonitrophenol von Laurent und Gerhardt entsteht, aber aus dem HJ-salz durch Kalilauge in Freiheit gesetzt werden kann. Gelbe glänzende, stark bitter schmeckende

---

1) Berl. Ber. 18, 246.

2) Vielleicht: $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown N(CH^3)^3OH}$ (Ref.).

3) Berl. Ber. 18, 649.

Nadeln oder längliche Täfelchen von neutraler Reaction, aber stark basischen Eigenschaften, über 200° sich zersetzend. HJ-salz: $+2H^2O$, fast weisse Nadeln; HCl-salz: $+H^2O$, Säulen oder Prismen; Platinsalz: $+6H^2O$. Perjodid: braune Nadeln.

Trimethylamidophenolammonium, $C^9H^{12}(NH^2)NO$, durch Reduction der vorigen Verbindung mit Sn+HCl. HCl-salz: $C^9H^{14}N^2O$, $2HCl+4H^2O$, weisse Blättchen: Platinsalz: in kaltem H^2O schwer lösliche Prismen. Durch kochendes H^2O werden beide zersetzt.

Durch weitere Methylirung des o- und des p-Trimethylphenolammoniums, oder des o- und des p-Dimethylamidoanisols entsehen *o- und p-Trimethylanisolammoniumjodid*, $C^6H^4\langle{OCH^3 \atop N(CH^3)^3J}$. Das *o-Jodid* bildet lange weisse, in kaltem H^2O und Alkohol schwerlösliche Nadeln, das *p-Jodid* vier- oder sechsseitige Tafeln oder Blättchen. — o-Platinsalz: Blättchen oder Täfelchen, p-Salz: sechsseitige Prismen, in kaltem H^2O sehr schwer löslich.

Die *freien Basen*, wohl $C^6H^4\langle{OCH^3 \atop N(CH^3)^3OH}$, stark alkalische Massen, geben beim Erhitzen o-, resp. p-Dimethylamidoanisol und (die p-Verbindung) Methylalkohol. P. Griess [1]).

Trichloramidophenol, siehe Trichlorphenol und Chinonchlorimid pag. 268.

p-Nitro-o-amidophenol und *-phenetol* siehe bei den Nitroderivaten des o-Azophenetols pag. 279.

p-Diazophenetolchlorid, $C^6H^4(OC^2H^5)NNCl$. Aus salzsaurem p-Amidophenetol, das fein gepulvert mit der zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Alkohol übergossen und bei 0° mit N^2O^3 behandelt wird. Durch Aether gefällt, bildet es ein schweres braunes, zu langen gelblichen, zerfliesslichen Nadeln erstarrendes Oel.

p-Diazophenetolsulfat, $C^6H^4(OC^2H^5)NNOSO^3H$. Aus voriger Verbindung in alkoholischer Lösung durch alkoholische H^2SO^4 erhalten. Blendend weisse, feine lange Nadeln, äusserst leicht in H^2O, nicht in Alkohol und Aether löslich. Lässt sich monatelang unverändert aufbewahren. A. Hantzsch [2]).

Nitrirte o- und p-Azophenetole (H. Andreae [3]). Das nach Schmitt und Möhlau's [4]) Vorschrift, aber *ohne Essigsäurezusatz* dargestellte o-Azophenetol, welches übrigens aus o-Azoxyphenetol

1) Berl. Ber. **13**, 649.
2) J. pr. Ch. [2] **22**, 461; Berl. Ber. **13**, 2419.
3) J. pr. Ch. [2] **21**, 318; Berl. Ber. **13**, 819.
4) J. pr. Ch. [2] **18**, 198; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 304.

weder mit Natriumamalgam in warmer alkoholischer Lösung, noch durch vorsichtiges Erwärmen erhalten werden konnte [1]), wurde in kalte rauchende NO^3H (mindes gut von 1,4 spec. Gew.) eingetragen, wobei unter geringer Erwärmung Lösung erfolgte; auf H^2O-Zusatz schied sich ein orangerother Körper aus, der mit dem im Ganzen 250-fachen Vol. Alkohol wiederholt ausgekocht wurde. Die Lösung enthält ein

[α-]*Dinitro-o-Azophenetol*, $C^{16}H^{16}N^4O^6 = C^{12}H^6N^2(OC^2H^5)^2(NO^2)^2$. Gelbrothe Nadeln, die bei 190° schmelzen und durch alkoholisches $(NH^4)^2S$ reducirt werden. — Der grössere Theil (3/4) des rothen Pulvers bleibt ungelöst und bildet ein isomeres

$C^6H^3(\overset{1}{O}C^2H^5)(\overset{4}{N}O^2){-}\overset{2}{N}{=}\overset{2}{N}{-}C^6H^4(\overset{1}{O}C^2H^5)(\overset{4}{N}O^2)$, also *p-Dinitro-o-azophenetol*, welches bei 284—285° schmilzt und sich in 150 Theilen $CHCl^3$ oder 180 Theilen heissem Benzol löst und daraus in bräunlichrothen Säulchen mit fast bläulichem Reflex abscheiden. Sublimirt theilweise unzersetzt, wird von heissen Alkalien, von HCl, von NO^3H nicht angegriffen, löst sich in concentrirtem H^2SO^4 ohne Veränderung hellroth auf; mit rauchender HCl bei 120° zersetzt es sich.

p-Dinitro-o-hydrazophenetol, $C^{12}H^8N^2(OC^2H^5)^2(NO^2)^2$. Aus voriger Verbindung durch warmes alkoholisches Schwefelammonium. In H^2O, kaltem Alkohol und CS^2 unlöslich, in $CHCl^3$, C^6H^6 und Aether leicht lösliche glänzende schwefelgelbe Prismen oder Säulen, besonders aus heissem Alkohol mit irisirenden Flächen zu erhalten. Schmp. 201—202°. Ungleich dem Hydrazophenetol [2]) wird es weder durch kalte, noch heisse Salzsäure in ein isomeres Benzidinderivat verwandelt, sondern in regenerirte Dinitro*azo*verbindung und in

p-Nitro-o-amidophenetol, $C^6H^3(\overset{1}{O}C^2H^5)(\overset{2}{N}H^2)(\overset{4}{N}O^2)$, durch gleichzeitige Oxydation und Reduction übergeführt. In kaltem Wasser etwas löslich, aus verdünntem Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmp. 96—97° krystallisirend. In absolutem Alkohol ausserordentlich löslich. Die schwach gelblich gefärbten Salze krystallisiren gut, aber die Lösungen zersetzen sich theilweise beim Eindampfen. HCl-salz: messbare gelbe Prismen. Salzsaures p-Nitro-o-diazophenetol entsteht aus diesem HCl-salz in Alkohol durch N^2O^3 als körnig krystallinischer Niederschlag von kurzen, wasserhellen Prismen, die sich an der Luft rasch röthen und in H^2O leicht löslich sind. Auf Platinblech verpuffend. Beim Kochen

1) Entgegen der Angabe von Sch. und M. 2) l. c.

mit Alkohol entsteht das *p-Nitrophenetol* (flache Säulen, Schmelzpunkt 57°, Sdp. 283°), welches leicht auch ohne Isolirung der Diazoverbindung gewonnen werden kann. Daraus folgt die Constitution der besprochenen Substanzen. Kochen der Diazoverbindung mit Wasser bildet anscheinend den entsprechenden *p-Nitrobrenzcatechin-monäthyläther*, $C^6H^3(\overset{4}{NO^2})(\overset{2}{OH})(\overset{1}{OC^2H^5})$. Durch Erhitzen des Nitroamidophenetols mit concentrirtem HCl auf über 155° tritt die Verseifung zu *p-Nitro-o-amidophenol* ein: bräunlich gelbes Oel, das durch Alkalien dunkelbraunroth gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt wird.

p-Azophenetol, aus p-Nitrophenetol und Alkohol und Na-amalgam erhalten [wobei die Ausbeute durch Entstehen von p-Nitrophenol herabgedrückt wird], Schmp. 158°, liefert bei der Nitrirung: 1) *Dinitrophenetol* (siehe dies), Schmp. 85°, wurde durch heisses H^2O ausgezogen; 2) ein

Trinitro-p-azoxyphenetol, $C^{12}H^6N^2O(OC^2H^5)^2(NO^2)^3 = C^{16}H^{15}N^5O^9$, vom Schmp. 168°, feine, schwefelgelbe Nadeln, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, in Aether, $CHCl^3$, C^6H^6, $C^2H^4O^2$ leicht löslich; 3) ein isomeres

Trinitro-p-azoxyphenetol, vom Schmp. 187°, hellgelbe Nadeln, in Alkohol unlöslich, in $CHCl^3$, C^6H^6, am besten in heissem Essigäther löslich, das in grösster Menge entsteht.

SULFOSÄUREN DES PHENOLS.

o-Phenolsulfosaures Kali krystallisirt, wie J. Herzig [1]) in Bestätigung früherer Angaben findet, je nach Umständen mit zweierlei Krystallwassergehalt: entweder mit 2 Mol. H^2O, rhombische Krystalle, Prismen, leicht auszulesen, enthält bei erneutem Umkrystallisiren nie constant wieder $2H^2O$ krystallisirt; oder wahrscheinlich wasserfrei, wenigstens mit geringerem Wassergehalt (konnte nie von dem anderen Salz befreit werden). Als Kriterium der Reinheit müssen daher der Schmp. 240° und das Aussehen unter dem Mikroskop benutzt werden (es dürfen sich dann keine Kryställchen des p-Salzes zeigen). In Uebereinstimmung mit Kekulé's Angaben ist keine dritte Sulfosäure im Sulfurirungsproduct des Phenols aufzufinden. — Beim Schmelzen mit KOH gibt das ganz reine o-Salz *Phenol, Brenzcatechin* in namhafter Menge und wenig einer hochsiedenden zähflüssigen Substanz, aus welcher mit grosser

---

1) Wien. Monatsh. 1, 664; Berl. Ber. 18, 2233; Wien. Anz. 1880, 171.

Schwierigkeit ein bei 156—158° schmelzendes *Diphenol* isolirt wurde. Letzteres ist in H^2O sehr schwer löslich, gibt mit Fe^2Cl^6 keine Färbung (wohl die ursprüngliche zähe Masse) und ist daher wohl identisch mit dem aus p-Phenolsulfosäure durch Lincke [1]) dargestellten Diphenol. Seine Entstehung ist aus einer Umlagerung eines Theils des o- in das p-Salz beim Schmelzen zu erklären.

Ueber die Bedingungen, unter denen die *o- in die p-Phenolsulfosäure übergeht,* theilt J. Post [2]) seine früheren Untersuchungen [3]) ergänzend, Ausführliches mit.

Eine Phenolsulfosäure [wahrscheinlich *Meta-* (Ref.)] will Brunnemann [4]) durch Kochen der diazotirten m-Hydrazobenzoldisulfosäure mit H^2O erhalten haben. Sie gibt mit Fe^2Cl^6 violette Färbung, mit $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ Geruch nach Chinon, woraus vom Vf. auf p-Stellung geschlossen wird. Es ist zu bemerken, dass der Krystallwassergehalt des Barium- (2 H^2O) und des Kaliumsalzes ($^1/_2$ H^2O) zu keinem der drei Isomeren [5]) passen. Theoretisch dürfte eher eine Dioxydiphenyldisulfosäure vorliegen [6]) (Ref.) — Mit concentrirter NO^3H eingedampft entsteht eine »*Dinitrophenolsulfosäure*«, $C^6H^2(NO^2)^2(OH)(SO^3H) + 3H^2O$, die auch durch Kochen der roh-diazotirten Lösung der Hydrazobenzolsulfosäure erhalten wurde [7]). Grünlich gefärbte, schief rhombische Prismen, leicht in H^2O, weniger in Alkohol und Aether löslich, bei 160° sich zersetzend. — Saures K-salz, + $^1/_2$ H^2O: gelbe vierseitige Prismen; neutrales Salz, + 2 H^2O: rothe rhombische Prismen; Ba-salz, + xH^2O: roth, schwer krystallisirbar, leicht löslich; Bleisalz: bräunliche Prismen, ähnlich. (Auch diese Säure könnte nach den Analysen vielleicht eine Tetranitrodioxydiphenyldisulfosäure sein. Ref.)

Die **Amidophenolsulfosäuren**, welche durch Sulfurirung von o- und von p-Nitrophenol und Reduction, oder durch Sulfurirung von o- und von p-Amidophenol entstehen, sind *identisch* und liefern die nachfolgenden jedesmal aus ihnen beiden zu erhaltenden identischen Derivate (J. Post und L. Holst [8])):

Benzoyl-o-amidophenolsulfosäure.

Na-salz, $C^6H^3(OH)(NHCOC^6H^5)(SO^3Na) + 4^1/_2$ aq: farblose, zarte

1) J. pr. Ch. [2] **8**, 43.
2) Ann. Ch. **205**, 64.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 267, 377.
4) Ann. Ch. **202**, 340.
5) Vergl. die Zusammenstellung von Barth; Berl. Ber. **9**, 973; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 254.
6) Dann wäre das Ausgangsmaterial die der Hydrazobenzol-di-sulfosäure isomere Benzidindisulfosäure.
7) Ann. Ch. **202**, 358.
8) Berl. Ber. **18**, 617; Ausführl. Ann. Ch. **205**, 52 ff. Vgl. unter »Gesetzmässigkeiten bei der Substitution« pag. 249.

Nadeln, in H^2O und Alkohol leicht löslich. — Ba-salz, ohne H^2O: glänzende farblose, schwer lösliche Flitter; Sr-salz, + $4^1/_2$ aq: farblose Schüppchen, ziemlich schwer löslich; Ca-salz, + $4^1/_2$ aq: glänzende farblose, ziemlich schwer lösliche Flitterchen.

o-Amidophenolsulfanilid, $C^6H^3(OH)(NH^2)(SO^2NHC^6H^5)$: farblose Nadeln, Schmp. 205°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol; unlöslich in Aether und Petroläther.

p-Amidophenolsulfanilid: farblose derbe Krystalle, Schmp. 98°, von gleicher Löslichkeit.

Phenylmercaptan oder *Phenyldisulfid*, Nitrirungsversuch: A. W. Hofmann [1]).

Phenylsulfhydrat wird nach J. Wislicenus und R. Brunner [2]) durch concentrirte H^2SO^4 in eine Substanz $C^6H^6SO^2$ (etwa), nach Stenhouse [3]) in Phenyldisulfid übergeführt. Die letztere Angabe ist, wie R. Otto [4]) schon früher angegeben hat [5]), die richtige. Die Reaction verläuft bei gelindem Erwärmen ganz glatt, unter Bildung von SO^2, sogar etwas wasserhaltige Schwefelsäure wird reducirt. Ueberschüssige SO^4H^2 bildet eine gelbweisse Substanz [5]), welche am Disulfid hartnäckig anhängt; beim Erhitzen entstehen dunkle amorphe Zersetzungsproducte. — Schwefelsäurechlorhydrin einerseits, p-Toluolsulfhydrat und Benzylsulfhydrat andrerseits verhalten sich analog.

m- und *p-Amidophenylmercaptane* aus m- und p-Nitrobenzolsulfosäuren, A. W. Hofmann [6]). Condensiren sich nicht mit Säureanhydriden oder -chloriden.

Ein *Dimethylamidophenylmercaptan*, $C^6H^4\begin{cases}SH\\N(CH^3)^2\end{cases}$ erhalten Merz und Weith [7]) aus Dithiodidimethylanilin als Oel, das sich an der Luft wieder zu letzterer Verbindung oxydirt und ein schön gelbes, krystallisirtes Bleisalz liefert.

o-Amidophenylmercaptan, $C^6H^4\begin{cases}SH\\NH^2\end{cases}$ [8]). Von A. W. Hofmann [9]) auch durch Zersetzung der Ameisensäure-, Essigsäure-Derivate u. s. w. des o-Amidophenylmercaptans [10]), ferner aus o-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen.

1) Berl. Ber. **18**, 19.
2) Berl. Ber. **4**, 984.
3) Ann. Ch. **149**, 247.
4) Berl. Ber. **18**, 1290.
5) Vgl. Berl. Ber. **9**, 1638; **11**, 2061; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 258; 1878, 282.
6) Berl. Ber. **18**, 8.
7) Berl. Ber. **18**, 209.
8) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 316.
9) Berl. Ber. **18**, 8.
10) Siehe Form-, Acet-imidothiophenylenäther.

Es wird ferner — und das ist seine bequemste Darstellungsweise — aus seinem unten zu besprechenden Oxalsäurederivat, Oximidothiophenylenäther (1 Th.), durch Schmelzen mit KOH (3 Th.) im Oelbad bei 200° während 15—20 Minuten quantitativ erhalten. Man neutralisirt die Lösung der Schmelze, wobei es sich als braunes, durch Destillation zu reinigendes Oel abscheidet. Es erstarrt zu farblosen, bei 26° schmelzenden Nadeln und siedet bei 234°. Es oxydirt sich an der Luft, indess nicht so leicht als früher mitgetheit. Mit Chlorkalklösung tritt keine Färbung ein. Spaltet sich beim Erhitzen mit HJ und P in Anilin und H^2S. A. W. Hofmann [1]). — Seine zahlreichen *Condensationsproducte* mit *Säuren*, von welchen bis jetzt nur das mit Benzoësäure [2]) bekannt war, und seine Einwirkung auf Derivate der Säuren (Aether, Amide, Chloride), Aldehyde und Nitrile sind einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden, aus welcher Folgendes hervorzuheben ist:

Das sog. *Chlorphenylsenföl* C^7H^4ClNS, welches von A. W. Hofmann aus dem Phenylsenföl durch Einwirkung von PCl^5 gewonnen worden ist [3]), (nicht aber durch directe Chlorirung oder Erhitzen mit Chlorschwefel darstellbar ist), ist jetzt von Demselben [4]) als $CCl\lt^{=N-}_{-S-}\gt C^6H^4$, als ein Chlorderivat der Base $CH\lt^{=N-}_{-S-}\gt C^6H^4$, des *Formimidothiophenylenäthers* [A. W. H. bezeichnet die Substanz als »*Methenylamidophenylmercaptan*«] erkannt worden und dürfte vielleicht geeignetermassen als »*Chlorcarbimidothiophenylenäther*« bezeichnet werden [5]). Es krystallisirt in der Kälte und schmilzt bei 24°. Durch NO^3H in H^2SO^4-Lösung entsteht das »Chlornitrosenföl« *(Chlorcarbimidothionitrophenylenäther)*, schwachgelbe Nadeln, Schmp. 192°, in heissem Alkohol reichlich, in kaltem wenig löslich. Keine Base mehr. — Rauchende Schwefelsäure bildet eine Sulfosäure. — Beim Kochen des rohen Productes mit Alkohol, oder Erhitzen mit H^2O über 200° (in letzerem Fall neben Zersetz-

1) Berl. Ber. **18**, 1223.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 253.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 263.
4) Berl. Ber. **18**, 9.
5) Eine derartige Nomenclatur würde eine annähernd consequente Durchführung der von A. Pinner und von A. Bernthsen gewählten Bezeichnung der den Thioharnstoffen isomeren Verbindungen $R-C\lt^{=NR'}_{-SR''}$ als Imidothio(äther) sein. Sie bietet die Annehmlichkeit, dass die zahlreichen Isomerien auch der zwischen Guanidin und den Carbaminsäurederivaten in der Mitte stehenden Verbindungen $C\lt^{-NR^IR^{II}}_{=NR^{III}}_{-SR^{IV}}$ auch in den Namen angezeigt werden können. A. B.

ungsproducten) entsteht das *Oxyphenylsenföl* (*Oxycarbimidothiophenylenäther*), welches sich in viel NH^3 löst. — Beim einstündigen Kochen mit alkoholischer Natriumlösung entsteht das *Aethyloxysenföl (Aethoxycarbimidothiophenylenäther)*, ein erstarrendes Oel, Schmp. 25°, in Alkohol löslich, eine schwache Base; Platinsalz schöne Prismen. Nicht durch Kochen mit Natronlauge, aber mit concentrirter Salzsäure verseifbar zu Oxysenföl. — Das *Acetyloxysenföl* $C^7H^4(OC^2H^3O)NS$ (*Acetoxycarbimidothiophenylenäther*), durch $(C^2H^3O)^2O$ aus Oxysenföl erhalten, bildet bei 60° schmelzende, alkohol- und essigsäure-lösliche Prismen oder Nadeln. — Das *Amidophenylsenföl (Amidocarbimidothiophenylenäther* oder *Carbaminimidothiophenylenäther* [1])) schmilzt bei 129°, ist in Alkohol löslich, daraus durch H^2O in Blättchen fällbar, krystallisirt, aus CS^2 gut, destillirt unzersetzt; schwache Base, deren Salze durch H^2O nicht zersetzt werden. Goldsalz: schöne Krystalle; Platinsalz: Zusammensetzung normal. Das »*Anilidosenföl*» schmilzt bei 159°, nicht bei 157°. Unverändert destillirbar; durch Kochen mit Säuren und Basen nicht verändert. Die *Nitro*verbindung desselben (aus Chlornitrosenföl) schmilzt bei 247°; gelbe Nadeln; noch schwach basisch. Das *Chlor* des »Chlorphenylsenföls« lässt sich durch Zinn und Salzsäure, besser durch HJ und P bei 100°, oder concentrirte HJ bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung, auch durch Triäthylphosphin (heftig) *gegen Wasserstoff austauschen;* es entsteht die Base C^7H^5NS, der *Formimidothiophenylenäther*, $CH{\overset{\displaystyle =N-}{\underset{\displaystyle -S-}{}}}C^6H^4$ (»Methenylamidophenylmercaptan«), Flüssigkeit von neutraler Reaction, aber schwach basischen Eigenschaften; schwerer wie Wasser und darin kaum löslich, leicht löslich in Alkohol und CS^2. Geschmack brennend, Geruch eigenthümlich, an die flüchtigen Pflanzenbasen und Pyridinbasen erinnernd. Bei 230° ohne Zersetzung destillirend, mit Wasserdämpfen auch aus saurer Lösung flüchtig. Mit concentirten Säuren entstehen Salze, die mit viel Wasser, auch beim Schütteln der Lösung mit Aether, partielle Dissociation zeigen. Goldsalz: $C^7H^5NS, HCl, AuCl^3$. — Die Base wird durch Alkali und Blei, auch durch metall. Cu bei 250° nicht angegriffen; Brom

1) Beschrieben in Jahresber. f. r. Ch. 1879, 263 und 264. Dasselbe erscheint nunmehr als ein Phenylenderivat von $C\begin{cases}NH^2\\=NH\\SH\end{cases}$, dem Isomeren des Thioharnstoffs, dessen Derivate von A. Bernthsen und H. Klinger (Jahresb. f. r. Ch. 1879, 251) dargestellt worden sind.

wird addirt; Jodmethyl bildet $C^7H^5NS\ CH^3J$: schöne, bei 210° schmelzende, in warmem H^2O leicht lösliche Nadeln; giebt mit Ag^2O keine Ammoniumbase. — Mit PCl^5 wird »Chlorphenylsenföl« regenerirt. — Mit *Benzoylchlorid* entsteht das »phenylirte Senföl«, $C^7H^4(C^6H^5)NS$, welches identisch ist mit dem von A. W. Hofmann durch Einwirkung von S auf Benzanilid gewonnenen *Benzimidothiophenylenäther* (s. unten). Die oben gegebene Constitution der Base C^7H^5NS, welche dem Phenylsenföl isomer ist, folgt daraus, dass sie durch schmelzendes Kali in Ameisensäure und o-Amidophenylmercaptan übergeführt wird und aus diesen Verbindungen durch viertelstündiges Kochen am Rückflusskühler wieder erhalten werden kann. Die Chlor-, Hydroxyl- und Amidoverbindung sind die Amidophenylmercaptanderivate der Chlorameisensäure, Kohlensäure und Carbaminsäure:

$$CCl{\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4;\ C(OH){\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4;\ C(NH^2){\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4.$$

Acetimidothiophenylenäther, $CH^3\text{-}C{\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4$ (»*Aethenylamidophenylmercaptan*), Sdp. 238°; Platinsalz gelbe Nadeln, normal; — *Propionimidothiophenylenäther*, $C^2H^5\text{-}C{\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4$, Sdp. 252°; Platinsalz grosse Prismen; *Valerimidothiophenylenäther*, $C^4H^9\text{-}C{\overset{=N-}{\underset{-S-}{}}}C^6H^4$, kaum mehr basisch, aber Platinsalz noch darstellbar, — wurden durch Erhitzung von Amidophenylmercaptan mit Essigsäureanhydrid, besser Acetylchlorid, resp. den homologen Chloriden erhalten. Die Form- und Acet-Imidothioäther (»Methenyl- und Aethenylbase«) treten auch in sehr geringen Mengen beim Erhitzen von Formanilid und von Acetanilid mit Schwefel auf; ebenso entstehen Spuren der »*Propenyl*- und *Qintenyl*base« aus den correspondirenden Aniliden mit S; die *Benzenyl*verbindung bildet sich in sehr kleiner Menge bei derEinwirkung von S auf Phenylacetanilid (siehe dies), wobei hauptsächlich Verkohlung eintritt. Weiter entsteht die *Aethenyl*verbindung beim Erhitzen des Oximidothiophenylenäthers (siehe unten) mit Jodwasserstoff und Phosphor (5—6 Stunden auf 150°) neben Anilin und Schwefelwasserstoff. Endlich bildet sie sich beim Erhitzen des Amidophenylmercaptans mit Aldehyd am Rückflusskühler, oder mit Acetonitril bei 180°. — In analoger Weise entsteht das *Ameisensäure*-Derivat unter Anwendung von HCN(KCN) (A. W. Hofmann [1])). Ueber *Benz*(enyl)*imidothio*-

1) Berl. Ber. 13, 1223.

phenylenäther, $C^6H^5-C\begin{smallmatrix}=N-\\-S-\end{smallmatrix}C^6H^4$ (»*Benzenylamidophenylmercaptan*«[1])) trägt A. W. Hofmann[2]) noch Folgendes nach. Man erhitzt einige Stunden Schwefel mit 3 (besser als wie früher angegeben 2) Thl. Benzanilid und destillirt dann direct. Das Destillat wird in concentrirtem HCl gelöst, mit Alkali das Filtrat gefällt. 100 Thl. Benzanilid geben 60 Thl. der Verbindung. Die Substanz bildet sich ferner beim Erhitzen von o-Amidophenylmercaptan mit Bittermandelöl am Rückflusskühler oder mit Benzonitril auf 180°. Rauchende Salpetersäure (nicht allein, aber in Mischung mit concentrirtem H^2SO^4) bildet eine *Mononitro*verbindung, hellgelbe, bei 188° schmelzende Nadeln. Durch Reduction entsteht daraus eine *Amido*verbindung, wie ihr HCl-salz krystallinisch. Auch PCl^5 erzeugt ein krystallisirtes, chlorhaltiges Product. *Oximidothiophenylenäther*, das Oxalsäurederivat des o-Amidophenylmercaptans, $C^6H^4\begin{smallmatrix}=N=\\-S-\end{smallmatrix}C-C\begin{smallmatrix}=N-\\-S-\end{smallmatrix}C^6H^4$ findet sich nach A. W. Hofmann[3]) im Schmelzrückstand von (500 gr) Acetanilid mit (300 gr) Schwefel. Nach 30-stündigem Erhitzen und Ausziehen mit heissem Alkohol wird das restirende graugelbe Pulver (470 gr) bei sehr hoher Temperatur in einem Luftstrom sublimirt, wodurch (175 gr) grosse, gelblich gefärbte Nadeln entstehen. Sie schmelzen bei ca. 300° und destilliren bei höherer Temperatur ohne namhafte Zersetzung. Nur in siedendem Toluol ein wenig löslich, daraus in mikroskopischen Prismen anschiessend, in Alkohol nur minimal löslich; die Lösungen besitzen einen bitteren Geschmack. In concentrirter H^2SO^4 mit gelblich grüner Farbe löslich, daraus durch H^2O wieder (weiss) gefällt. Analysenresultat: C^7H^4NS. Die gegebene *Constitutionsformel* folgt aus dem quantitativen *Zerfall* durch KOH bei 200° in Oxalsäure und Amidophenylmercaptan; durch die *Spaltung* mittelst HJ und P in Acetimidothiophenylenäther und Amidophenylmercaptan (welches durch HJ weiter in $C^6H^5NH^2 + H^2S$ zerfällt, siehe oben); durch *Synthese* aus entwässerter Oxalsäure, dem Mercaptan und etwas PCl^3, oder Oxaläther [nicht aber Oxamid oder C^2Cl^6] und dem Mercaptan (wobei im ersten Fall die Reaction heftig, im zweiten sehr langsam erfolgt). Leitet man *Cyangas* in eine kalte alkoholische Lösung des Amidomercaptans, so scheiden sich unter NH^3-entwickelung die farblosen Flitter der Verbindung

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 253.
2) Berl. Ber. **18**, 1223.
3) Berl. Ber. **18**, 1223.

ab. Sie entsteht endlich unter Austritt von HCl, auch durch Erhitzen des Formimidothiophenylenäthers mit dem gechlorten Derivat desselben, durch Erhitzen des letzteren mit Zn und durch Erhitzen des Formimidothioäthers mit C^2H^3OCl oder C^6H^5COCl auf 150°. Der *Mechanismus* der Bildung aus Acetanilid + S ist noch nicht aufgeklärt. — Bei Anwendung von Propionanilid statt des Ersteren bildet sich wiederum dieselbe Substanz, kein Homologes, neben zahlreichen anderen Producten. Dagegen konnte ein *Succinimidothiophenylenäther*, $C^6H^4{<}{N \atop S}{>}C{-}CH^2{-}CH^2{-}C{<}{N \atop S}{>}C^6H^4$ durch Erhitzen von Amidophenylmercaptan mit Bernsteinsäureamid [nicht -anhydrid oder -chlorid oder -äther] unter NH^3-entwickelung gewonnen werden. Schöne farblose Nadeln vom Schmp. 137°. HCl-salz: citronengelbe, durch Wasser zerlegbare Nadeln. Pt-salz: schwer lösliche, glänzende Flitter, leicht zersetzt. Au-salz: gelbe Nadeln. Mit KOH entsteht — unter weiterer Zersetzung der gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäure — wieder Amidophenylmercaptan. Gegen HJ + P bei 250° äusserst beständig, scheint die Verbindung damit Spuren eines *Buttersäure*derivats des Amidomercaptans zu geben. *Phtalimidothiophenylenäther*, $C^6H^4{<}{N \atop S}{>}C{-}C^6H^4{-}C{<}{N \atop S}{>}C^6H^4$. Durch Erhitzen des salzsauren Amidophenylmercaptans mit Phtalsäure-Anhydrid, besser -Chlorid. Zu reinigen durch Kochen des Products mit concentrirtem NaOH, dann H^2O, und Umkrystallisiren aus Alkohol. Dicke Prismen oder dünne Nadeln, auch in Aether, nicht in H^2O löslich. Schmp. 112°. Schwache Base. HCl-salz krystallisirt, wird von H^2O zersetzt; Platinsalz ebenfalls. Das Glycolsäurederivat, *Oxyacetimidothiophenylenäther*, $CH^2(OH){-}C{<}{N \atop S}{>}C^6H^4$, mittelst Monochloressigsäure erhalten, bildet lange, feine, spröde Nadeln vom Schmp. 176°; in H^2O, HCl nicht, in concentrirter H^2SO^4 löslich und durch H^2O daraus fällbar. Schwache Säure: Jn NaOH, nicht in NH^3 löslich, durch Säuren wieder abgeschieden. *Phenylacetimidothiophenylenäther*, $C^6H^5{-}CH^2{-}C{<}{N \atop S}{>}C^6H^4$. Mittelst Phenylessigsäurechlorid. Oelige aromatisch riechende Flüssigkeit, in H^2O unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. HCl-salz: hellgelbe feine Nadeln, durch H^2O zersetzt; Pt-salz, + $5H^2O$: schöne gelbe Nadeln, leicht löslich. Alkali verseift in die Componenten. *Cinnamimidothiophenylenäther*, $C^6H^5{-}CH{=}CH{-}C{<}{N \atop S}{>}C^6H^4$. Mittelst Zimmt-

säure. Dicke, stark lichtbrechende, bei 111° schmelzende Prismen; schwache Base. *o-Oxybenzimidothiophenylenäther*,

$HO_C^6H^4_C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown S \diagup}C^6H^4$, das Salicylsäurederivat des o-Amidophenylmercaptans, durch Einwirkung von S auf Salicylanilid (Ed. Schuhwirth) oder kurzes Sieden einer Mischung des Mercaptans mit Salicylaldehyd bildet schöne, atlasglänzende, bei 129° schmelzende Nadeln, welche gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzen.

Aethylphenylsulfid $C^6H^5_S_C^2H^5$ lässt sich aus Natriumphenylmercaptid viel bequemer (bei gewöhnlichem Druck in alkoholischer Lösung) durch Bromäthyl als durch Jodmethyl darstellen. R. Otto[1]). Das Mercaptid entsteht auch bei Anwendung von Na-Amalgam statt Na in ätherischer Lösung nur träge.

Aethyl-p-Tolylsulfid, $CH^3_C^6H^4_S_C^2H^5$ ist von R. O. durch Erhitzen von Bromäthyl in Alkohol mit Natrium-p-Tolylmercaptid oder Zinkmercaptid (welches durch Auflösen von Zinkstaub in erwärmter, alkoholischer Lösung des Mercaptans leicht erhalten wird und in der Wärme reichlich löslich ist) dargestellt worden. Ausbeute quantitativ. Farblose, stark lichtbrechende, am Licht sich gelblich färbende, eigenthümlich riechende, in H^2O unlösliche Flüssigkeit, die bei 220—221° destillirt und bei 17,5° das spec. Gew. 1,0016 besitzt.

R. Otto[1]) hat die Frage nach der *Constitution der* **Sulfone** und ihrem Zusammenhang mit den *Sulfinsäuren* wieder aufgenommen. Mittelst einer neuen Synthese, nämlich *durch Erhitzen der Natronsalze* der *Sulfinsäuren* mit z. B. *Bromäthyl*, wobei mit den Sulfonen *identische* Verbindungen entstehen, zeigt er, dass die Sulfone die Aether der Sulfinsäuren repräsentiren. Da R. O. durch die Versuche von Michael und Adair[2]) die Sechswerthigkeit des Schwefels in den Sulfonen für nachgewiesen erachtet, so erscheinen ihm »die Sulfinsäuren als Hydrüre einwerthiger Radicale, $\genfrac{}{}{0pt}{}{O\!\!=}{H\!-}S\genfrac{}{}{0pt}{}{=\!O}{-R}$, nicht etwa als saure Aether der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure $O\!=\!S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown O_H}$«. — Sonderbarer Weise scheinen durch Einwirkung von HCl oder $ZnCl^2$ auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinsäuren isomere Sulfone zu entstehen, welche sehr leicht durch Alkalien in Sulfinsäuren und Aethylalkohol zerlegt werden und »als die wirklichen Aether der Sulfinsäuren angesprochen wer-

1) Berl. Ber. 13, 1272. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 282.

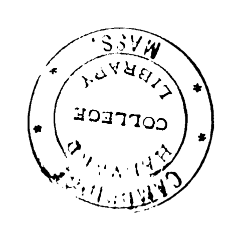
den müssen« (?). — Nach der ersteren Methode sind folgende Verbindungen erhalten worden:

Aethylphenylsulfon, $C^6H^5_SO^2_C^2H^5$. Entsteht bei gelindem, mehrstündigem Erwärmen von benzolsulfinsaurem Natron und Bromäthyl in weingeistiger Lösung am Rückflusskühler. Scheidet sich aus Alkohol oder Aether in farb- und geruchlosen, glasglänzenden Krystallen, häufig zunächst als wochenlang flüssig bleibendes Oel ab. Monosymmetrische Tafeln. Krystallmessung von Schwebel. Schmilzt bei 41—42°, siedet unzersetzt über 300°. In kaltem H^2O kaum, in heissem leicht löslich, besonders bei Zusatz von etwas Weingeist, daraus in fettglänzenden Blättchen krystallisirend. In Aether, Alkohol, $CHCl^3$, C^6H^6, CS^2 sehr leicht löslich, auch in concentrirten Säuren [H^2SO^4, $C^2H^4O^2$], aus welchem sie mit H^2O zunächst ölförmig abgeschieden wird. Nascirender Wasserstoff und heisses, alkoholisches Kali wirken nicht ein. Es ist in diesen Eigenschaften *identisch* mit dem von E. Beckmann [1]) durch Oxydation von $C^6H^5_S_C^2H^5$ (siehe dies) erhaltenen Sulfon (welche Oxydation man besser in Essigsäurelösung als in wässriger Suspension vornimmt). B. gab den Schmp. 42° an. *Aethyl-p-Tolylsulfon*, $CH^3_C^6H^4_SO^2_C^2H^5$. Analog darstellbar. Aehnlich der vorigen Verbindung. Rhombische, bei 55—56° schmelzende Tafeln, von Schwebel gemessen. Aus ganz verdünntem Weingeist scheidet es sich in schwach glänzenden, platten, nicht selten federfahnenförmig aneinander gelagerten Nadeln aus. Wird von nascirendem Wasserstoff und heisser Kalilauge nicht angegriffen. Das vom Verfasser zum Vergleich aus Aethyl-p-Tolylsulfid (siehe dies) dargestellte Sulfon zeigt dieselben Eigenschaften. *Dibenzylsulfon*, $C^6H^5_CH^2_SO^2_CH^2_C^6H^5$. Aus $C^6H^5CH^2Cl$ und benzylsulfinsaurem Natron (siehe dies). Kleine, geruchlose Nadeln oder sechsseitige Säulchen bei 150° schmelzend; Lösungsverhältnisse ähnlich den vorigen; durch Oxydationsmittel schnell in Benzoësäure und SO^4H^2 übergeführt. *p-Tolylbenzylsulfon*, $CH^3_C^6H^4_SO^2_CH^2_C^6H^5$. Bei 144—145° schmelzende, seideglänzende Nadeln. *Diäthylsulfon* (siehe dies), aus $C^2H^5SO^2Na + C^2H^5Br$, ist identisch mit dem aus $(C^2H^5)^2S$ gewonnenen. *Aethylendiphenylsulfon*, $C^6H^5_SO^2_C^2H^4_SO^2_C^6H^5$. Farb- und geruchlose Nadeln oder Blättchen von Glas- bis Seidenglanz, bei 179,5°—180° schmelzend. Schwerer löslich als die vorhergehenden Verbindungen. Bereits von Everlöf [2]) und von Beckmann [3]) erhalten. Wird gegen alle Analogie schon durch ganz

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 133; 140. 3) J. pr. Ch. [2] 17, 469.
2) Berl. Ber. 4, 716, 717.



Druck von H. Laupp



JAHRESBERICHT

UEBER DIE

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE

DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN

MIT

DR. AUG. BERNTHSEN, HEIDELBERG
DR. OTTO HEHNER, LONDON
DR. KARL HEUMANN, PROFESSOR IN ZÜRICH
DR. C. SEUBERT, TÜBINGEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WILHELM STAEDEL
PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN DARMSTADT.

ACHTER JAHRGANG. BERICHT FÜR DAS JAHR 1880.

ZWEITE HÄLFTE.

TÜBINGEN, 1882.
VERLAG DER H. LAUPP'SCHEN BUCHHANDLUNG.

Die Herren Verfasser von Abhandlungen etc. werden ersucht Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen in so freundlicher Weise unterstützt haben, sei auf diesem Wege gedankt, da die Einzelbeantwortung der zahlreichen Zusendungen unmöglich ist.

Verzeichniss der im Jahresbericht für reine Chemie (VIII. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften.

	Zeitschrift	Abkürzungen in den Citaten [1]).
1)	American Chemical Journal, edited with the aid of chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore Bd. 1, Heft 6. Bd. 2, Heft 1—5	Americ. Ch. J.
2)	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von Fr. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard — Leipzig und Heidelberg. Bd. 200 (Heft 3). 201—205	Ann. Ch.
3)	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Bousingault, Regnault, Wurtz, Bertin. — Paris, Serie [5] Bd. 19—20	Ann. chim. phys.
4)	Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3] Bd. 16—17	Arch. Pharm.
5)	Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle periode. — Genève. Serie [3] Bd. 3. 4	Arch. sc. ph. nat.
6)	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. — Berlin. Bd. 13	Berl. Ber.
7)	Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [2] Bd. 49—50.	Bull. Acad. Belg.
8)	Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 33, 34.	Bull. soc. chim.
9)	Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1880.	C.Bl.
10)	The Journal of the Chemical Society of London. — Jahrg. 1880 (Bd. 36) Transactions	Ch. Soc. J.
11)	Chemiker-Zeitung, herausgegeben von Krause. — Cöthen. Jahrgang 1880	Ch. Z.
12)	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 90—91.	Compt. rend.
13)	Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 235—238	Dingl. pol. J.
14)	Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 10 . .	Gaz. ch. it.
15)	Zeitschrift für Krystallographie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig. Bd. 4 (Heft 3—6) Bd. 5 (Heft 1—3)	Groth's Z.
16)	Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medicinisch natur-	

1) Zahlen in [ ] bedeuten Seriennummern, fettgedruckte Zahlen Bändenummern.

verdünnte Kalilauge unter Bildung von Benzolsulfinsäure zerlegt. Auch B. hat eine Zerlegung beobachtet, ohne die Sulfinsäure constatirt zu haben. Auch p-*Toluolsulfinsaures* Na + CH^3_$CHCl^2$ geben bei 150—160° ein bei 199°,5—200°,5 schmelzendes nadelförmiges Sulfin, während $CHCl^3$ bei 120° nicht einwirkt.

Aethylphenyldisulfoxyd, $(C^2H^5)(C^2H^5)S^2O^2$ entsteht nach R. Otto [1]) beim Erwärmen von thiobenzolsulfonsaurem [benzolunterschwefligsaurem, Spring] Kali, $C^6H^5SO^2$_SK mit C^2H^5Br in Alkohol, ist also wohl C^6H^5_SO^2_S_C^2H^5. Wird durch H^2O nicht bei 120°, aber durch Kalilauge leicht verseift, giebt mit nascirendem H: C^6H^5SH + C^2H^5SH, wird durch Zinkstaub in $(C^6H^5SO^2)^2Zn$ + $(C^2H^5S)^2Zn$ gespalten. Die sog. »Disulfoxyde« sind, da sie sich ganz ähnlich erhalten, mithin als ätherartige Verbindungen von Thiosulfonsäuren anzusehen.

DIOXYBENZOLE.

Zur Kenntniss der Giftigkeit, der Gährungverhinderungsfähigkeit des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons, und über die Entstehung des Brenzcatechins und Hydrochinons aus Phenol im Thierkörper, L. Brieger [2]).

Brenzcatechin wird — wie Protocatechusäure — durch N^2O^3 in ätherischer Lösung zu Carboxytartronsäure, $C(OH)\equiv(COOH^3)$, (siehe diese) oxydirt, wie L. Barth [3]) findet. Als Nebenproducte werden in nicht sehr erheblicher Menge nitrirte Substanzen beobachtet.

p-*Nitrobrenzcatechinmonäthyläther*, $C^6H^3(\overset{1}{O}C^2H^5)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}O^2)$, siehe bei Nitroderivaten des o-Azophenetols.

Ueber Farbstoffe aus **Resorcin** und Königswasser: S. Reymann [4]).

Ueber die Einwirkung von *Harnstoff* auf *Resorcin* berichten K. Birnbaum und Gr. Lurie [5]). Während sich (aus 2 Th. H. und 1 Th. R.) bei 130—140°, schliesslich 250° unter Gasentwickelung ein weisses Sublimat von kohlensaurem Ammoniak und Resorcin bildet, (welches bei Luftzutritt einen lackmusähnlichen Farbstoff erzeugt), giebt der (in NH^3 gelöste, durch HCl gefällte) Rückstand,

1) Berl. Ber. **13**, 1283.
2) C.Bl. **11**, 372.
3) Wien. Monatsh. **1**, 869.
4) Berl. Ber. **13**, 809.
5) Berl. Ber. **13**, 1618.

ein olivenbraunes amorphes Pulver; das Analysenresultat ist: $C^{30}H^{20}N^{6}O^{8} + CH^{2}O$, und erscheint es demnach als ein »*Cyanursäuredioxyphenylenäther*« [1]). Die — in den sonstigen üblichen Mitteln fast unlösliche — Substanz entsteht auch beim Erhitzen von Cyanursäure mit Resorcin auf 250°.

Zur Darstellung der *Aether des Resorcins* verfahren P. Weselsky und R. Benedikt [2]) nach Barth und Habermann, erhitzen aber nicht im geschlossenen Rohr, sondern im Kolben am Rückflusskühler einige Tage lang.

Reiner *Resorcindimethyläther* wird nach *Oechsner de Coninck* [3]) folgendermassen dargestellt. 1 Theil Resorcin wird in Methylalkohol gelöst, mit 1½ Thl. gepulverten Aetzkali und 3 Thl. Jodmethyl vermischt, und im Oelbad im Autoklaven 5—6 Stunden auf 250° erhitzt. Man löst das Reactionsproduckt in $H^{2}O$, setzt überschüssige HCl zu, hebt die ölige aus dem Di-Aether, Mono-äther und Resorcin bestehende Schicht ab und vereinigt mit ihr die Rückstände der ätherischen Auszüge der wässrigen Schicht, versetzt mit Aetzkali bis zur alkalischen Reaction und destillirt mit Wasserdampf. Die Destillate werden mit Aether ausgezogen, dieser verdunstet, dann wird destillirt und die bei 205—220° übergehende Portion mit überschüssiger »Kalilauge, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt ist«, behandelt. Man zieht dann mit Aether aus, verdunstet diesen, wiederholt die Behandlung mit Kali und rectificirt schliesslich. Der reine Aether ist eine ölige nicht oder schwach gelb gefärbte lichtbrechende Flüssigkeit von ätherischem süssen angenehmen Geruch. Sdp. 210—212°. Sp. G. bei 0° 1,075.

Dipropylresorcin, $C^{6}H^{4}(OC^{3}H^{7})^{2}$. Nach J. Habermann's [4]) Methode dargestellt von K. Kariof [5]). Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch. In siedendem $H^{2}O$ reichlich löslich. Siedet ohne Zersetzung bei 251°, destillirt mit $H^{2}O$-Dämpfen. Dampfdichte normal. $Fe^{2}Cl^{6}$ erzeugt keine Färbung. — Chlor scheint ein *Tetrachlor*derivat zu bilden. — Brom in Eisessig erzeugt

1) Im Original steht die Constitutionsformel $\begin{array}{l} C^{3}N^{3}(OC^{6}H^{4}OH)^{2} \\ | \\ C^{3}N^{3}(OC^{6}H^{4}OH)^{2} \end{array}$, nach welcher die Substanz kein einfacher Cyanursäureäther wäre. Acceptirt man die kaum minder gut mit den Analysen stimmende Formel $C^{15}H^{9}N^{3}O^{4}$ [statt $(C^{15}H^{10}N^{3}O^{4})^{2}$], so würde vielleicht das einfachere Cyanursäurederivat $C^{3}N^{3}(OH){<}\begin{array}{l} O\text{-}C^{6}H^{4} \\ O\text{-}C^{6}H^{4} \end{array}{>}O$ vorliegen. (A. B.)

2) Wien. Monatsh. **1**, 891.

3) Bull. soc. chim. **34**, 149; Berl. Ber. **18**, 1991.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 316.

5) Berl. Ber. **18**, 1677; ausf. Wien. Monatsh. **1**, 258.

Monobromdipropylresorcin, $C^6H^3Br(OC^3H^7)^2$. Feine farblose seideglänzende Krystalle, bei 70—71° schmelzend, sublimirbar, wenig in H^2O, leicht in Alkohol und Eisessig löslich, aus wässrigem Alkohol krystallisirend.

Trichlorresorcin verhält sich gegen K^3FeCy^6 und Alkali ähnlich wie Trichlororcin (siehe dies), es entstehen — neben andern Produkten — bei etwa 60° schmelzende gelbe Krystalle. Auch ein entsprechendes Bromderivat wurde erhalten. Bromwasser erzeugt $C^6HCl^3(OBr)^2$, farblose Krystalle, die beim Erhitzen Brom abgeben. (J. Stenhouse und Ch. E. Groves [1])).

Ueber die Constitution des *Trichlorresorcinchlors* und *Pentachlorresorcins,* $C^6HCl^3(OCl)^2$ und des *Trichlororcinchlors* oder *Pentachlororcins* äussern sich J. Stenhouse und Ch. E. Groves [2]).

Bromoxylderivate des *gebromten Resorcins,* und *bromirte Diresorcine.* (R. Benedikt [3])). Das »*Pentabromresorcin*«, nach Liebermann und Dittler [4]) ein Additionsproduct $Br^2 \cdot C^6Br^3H \cdot O^2 \cdot O^2 \cdot C^6Br^3H \cdot Br^2$, nach R. B. »*Tribromresorcinbrom*«, $C^6HBr^3(OBr)^2$, giebt, wie Erstere fanden, beim Erhitzen einen Körper $(C^6Br^3HO^2)n$, den sie für $C^6Br^3H \cdot O^2 \cdot O^2 \cdot C^6Br^3H$ halten und »*Tribromresochinon*« nennen, der aber noch Bromoxyl (-OBr) enthält und für den Vf. jetzt die Formel

$$\begin{array}{l} C^6Br^2H{-OBr \atop -O} \\ \;| \qquad\qquad > \\ C^6Br^2H{-O \atop -OBr} \end{array}$$

durch folgende Versuche sehr wahrscheinlich macht. 1) Beim Erhitzen auf 220—230° giebt es auf C^6 ein Atom Brom ab; die restirende gelbe firnissartige Masse wird durch kochenden Alkohol zersetzt, durch Eisessig oder dessen Anhydrid in grüne metallisch glänzende Nadeln eines dem Cedriret verwandten Farbstoffs umgewandelt (»Pentabromresorcin« giebt mit Alkohol Tribromresorcin; mit Sn und HCl, oder H^2S ebenfalls). 2) Die Reduction mit H^2S-gas in CS^2- oder C^6H^6- Suspension liefert *Tetrabrom-β-Diresorcin,* $\begin{array}{l} C^6HBr^2(OH)^2 \\ | \\ C^6HBr^2(OH)^2 \end{array}$, dieselbe Verbindung, welche auch durch Sn und HCl, und nach

---

1) Berl. Ber. **18,** 1305.

2) Berl. Ber. **18,** 1305; Vergl. z. B. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 277; Ann. Ch. **168,** 182.

3) Wien. Monatsh. **1,** 349; Wien. Ber. **81,** II, 659; Berl. Ber. **18,** 2083. Auch bereits über das Pentabromresorcin Mitgetheiltes liegt in ausführlicherer Fassung vor; Wien. Ber. **79,** II, 871; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 310; Ann. Ch. **199,** 127.

4) Ann. Ch. **169,** 252.

Claassen [1]) durch $KHSO^3$ entsteht und von Letzterem als »*Dibromresochinon*«, $C^6Br^2H^2O^2$ bezeichnet wurde. Ihre Constitution als Hydroxylverbindung folgt aus der Darstellbarkeit des *Tetracetyl-tetrabrom-β-Diresorcin's*, $C^{12}H^2Br^4(OC^2H^3O)^4$ nach Liebermanns Methode (kurze bei 195° schm. Nadeln, unlöslich in kalter Kalilauge, schwer löslich in Alkohol und Eisessig). — Tetrabrom-β-Diresorcin wird durch überschüssiges Bromwasser verändert, Brom in Eisessig substituirt nicht mehr. Es leitet sich weder von dem Diresorcin Barth und Schreder's [2]) ab, — denn dies giebt bei Bromirung in ätherischer Lösung ein in Eisessig unlösliches Hexabromproduct, das durch Acetylirung in *Tetracetylhexabromdiresorcin*, $C^{12}Br^6(OC^2H^3O)^4$ (Schmp. 259°, löslich in mit etwas Eisessig versetztem Alkohol) übergeht —, noch vom Sappanin, dem zweiten bekannten Diresorcin [3]), da dies mit Br in Eisessig *Pentabromsappanin*, $C^{12}H^5Br^5O^4$ (braune Nadeln, Schmp. 230°, sehr löslich in Eisessig) erzeugt. — Vf. schlägt für das »Tribromresochinon« die Bezeichnung »*Debrompentabromresorcin*« vor, und folgert aus Obigem die Richtigkeit der von Barth und Schreder gegebenen Constitutionsformel des Diresorcins $(\overset{5}{HO})(\overset{3}{HO})\overset{1}{C}{}^6H^3\text{-}\overset{1}{C}{}^6H^3(\overset{3}{OH})(\overset{5}{OH})$, wonach Tribromresorcin $C^6H(\overset{1}{OH})(\overset{3}{OH})\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}$, analog dem Tribromphenol $C^6H^2(\overset{1}{OH})\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{6}{Br}$ (und dem Tribromphloroglucin $C^6(OH)^3Br^3$(?)) wäre. Das β-Diresorcin, aus 2 Mol. Tribromresorcin durch Verkettung an einer vorher durch Brom (das austritt) besetzten Stelle entstanden, enthält hingegen den schwer ersetzbaren Kern-H des letzteren und gibt nur ein Tetrabromderivat, während das Pentabromderivat des Sappanins sich aus dessen unsymmetrischer Struktur (entspr. Schreder's Auffassung) erklärt.

Tetrabromresorcinbrom oder *Hexabromresorcin*, $C^6Br^4(OBr)^2$. Aus feinvertheiltem Tetrabromresorcin [Schmp. 167° statt 163°], das nach Claassen [4]) durch Erhitzen von Pentabromresorcin mit H^2SO^4 leicht dargestellt wird, mittelst Einwirkung von Bromwasser von R. Benedikt [5]) erhalten. Schmp. 136°. Monokline Krystalle, gemessen von Ditscheiner. In Alkohol nicht unzersetzlich löslich.

Monomethylresorcin in Eisessig bromirt gibt *Tribromresorcin*,

1) Inaug.Dissert. Göttingen 1878.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 305. Ueber die Darstellung dieses Diresorcins macht R. B. Angaben; Ausbeute 0,8 gr aus 50 gr Resorcin.
3) Berl. Ber. **5**, 572; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 315.
4) Inaug.Dissert. Göttingen 1878.
5) Wien. Monatsh. **1**, 349, 365; Berl. Ber. **18**, 2084.

mehr Brom in H^2O gibt kein Bromoxylderivat, sondern zersetzt tiefer. R. Benedikt [1]).

Ueber Nitroresorcine, deren Aether, Diazoresorcin und analoge Resorcinfarbstoffe (P. Weselsky und R. Benedikt [2])).

»*Diazoresorcin*«, dessen Darstellung ausführlich mitgetheilt wird [Ausbeute 40—60 % des Resorcins], besitzt möglicherweise die Formel $C^{18}H^{10}N^2O^6$ statt $C^{18}H^{12}N^2O^6$. Es entsteht auch aus Resorcin und Untersalpetersäure (stat N^2O^3), aber auch nicht glatt (s. u.). Mit Säuren vereinigt es sich zu losen Verbindungen, so z. B. wurde ein Nitrat (goldgrüne in kochendem H^2O lösliche Krystalle) beobachtet. Der *Diäthyläther*, $C^{18}H^8(C^2H^5)^2N^2O^6$, sehr feine verfilzte rothbraune Nadeln, schmilzt bei 202° und ist unzersetzt destillirbar. In KOH unlöslich. Constitution des Diazoresorcins vielleicht $(HO)^2C^6H^2\left\langle\begin{matrix}N{=}O^2\cdot C^6H^4\\ N{=}O^2\cdot C^6H^4\end{matrix}\right.$. Von diesem Diäthyläther ganz *verschiedene* Verbindungen erhält man, wenn man Weselsky's Reagens (mit N^2O^3 gesättigte NO^3H) auf die *Monomethyl-*, *Monoäthyl- und Diäthyläther des Resorcins* einwirken lässt (auf je 8 gr derselben 500 cc Aether, dazu 3 cc des Reagens allmälig zu geben und mit Eis kühlen). Nach 24 Stunden sind »ätherunlösliche Farbstoffe« abgesetzt nur nicht beim Resorcindiäthyläther; der Aether, mit Kalilauge ausgezogen enthält »ätherlösliche Farbstoffe«, die Kalilauge je zwei, einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Mononitroäther. Der *ätherunlösliche Farbstoff* aus *Monäthyläther*, $C^{24}H^{20}N^2O^6$, aus heissem Alkohol mikroskopische bordeauxrothe glanzlose Nadeln, in H^2O unlöslich, schmilzt bei etwa 230°; sublimirt in orangegelben verfilzten Nadeln und löst sich in concentrirter H^2SO^4 mit intensiver Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. — Der *ätherlösliche Farbstoff* aus Resorcin-*mono*-oder *diäthyläther*, orangerothe Nadeln, in absolutem Alkohol leichter als voriger löslich, hat die einfachste Formel $C^{14}H^{11}NO^3$, schmilzt bei 228°, sublimirt unzersetzt und löst sich in concentrirter H^2SO^4 blauviolett. Resorcinmonomethyläther gibt zwei sehr ähnliche Farbstoffe.

Mononitroresorcine. Das bereits bekannte entsteht als Nebenproduct wie das neue bei der Darstellung des Diazoresorcins; ersteres bleibt bei der Destillation mit H^2O-Dämpfen im Kolben zurück, das neue geht über: Orangerothe Prismen, Geruch intensiv, ähnlich

1) Wien. Monatsh. **1**, 368; Berl. Ber. **13**, 2084.

2) Wien. Monatsh. **1**, 886.

dem o-Nitrophenol. Schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam flüchtig. Schmp. 85°. Destillirbar. In Eisessig gibt es mit Brom ein *Dibrommononitroresorcin*, $C^6HBr^2(NO^2)(OH)^2$, Schmp. 117°.

Nicht flüchtiger Mononitroresorcinmonäthyläther, $C^6H^3(NO^2)(OH)(OC^2H^5)$ (siehe oben), bildet compacte Nadeln oder Blätter vom Schmp. 131°, in Alkali dunkelgelb löslich; K-salz: Nadeln. Entsteht auch durch Oxydation des von Aronheim [1]) beschriebenen *Nitrosoresorcinmonäthyläthers* dessen Darstellung genauer angegeben wird, mit N^2O^3 in Aether. Brom führt ihn (in Eisessiglösung) in *Dibrommononitroresorcinmonäthyläther*, $C^6HBr^2(NO^2)(OH)(OC^2H^5)$, Schmp. 69°, schwach gelbe Nadeln über.

Flüchtiger Mononitroresorcinmonäthyläther. Weiche schwefelgelbe Nadeln von intensivem Geruch, welche bei 79° schmelzen. Schwer löslich in H^2O. Auch aus dem nicht flüchtigen Mononitroresorcin (s. o.) durch Aetherificirung dargestellt, wobei kein nichtflüchtiger Aether entsteht. Bei der Bromirung gibt er einen *Monobromnitroresorcinmonäthyläther*, Schmp. 114°, gelbe Nadeln.

Die *zwei Mononitroresorcinmonomethyläther* sind den vorigen Verbindungen ausserordentlich ähnlich; der nicht flüchtige schmilzt bei 144°, der flüchtige bei 95°.

Die Vf. schreiben dem nicht flüchtigen Nitroresorcin die Constitution $C^6H^3\overset{1}{OH}\overset{3}{OH}\overset{6}{NO^2}$, dem flüchtigen Nitroresorcin die Constitution $C^6H^3\overset{1}{OH}\overset{3}{OH}\overset{2}{NO^2}$ zu; den nitrirten Aethern: $C^6H^3\overset{1}{OH}(\overset{3}{OC^2H^5})\overset{4}{NO^2}$ (nicht flüchtig) und $C^6H^3(\overset{1}{OH})(\overset{3}{OC^2H^5})\overset{6}{NO^2}$ (flüchtig).

Dinitroresorcin wird wie der nicht flüchtige Mononitromonäthyläther (s. d.) durch N^2O^3 in Aether zu Dinitroresorcin oxydirt, während bekanntlich Nitrosophenol bei analoger Behandlung salpetersaures p-Diazophenol gibt [2]). P. Weselsky und R. Benedikt [3]).

Verbindungen des *Trinitroresorcins* mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen: E. Nölting und Salis [4]). Sie erscheinen ganz analog denen der Pikrinsäure. Bei der Darstellung dient Benzol oder Aceton als Lösungsmittel. Beschrieben wird die Verbindung mit Naphtalin, $C^6H(OH)^2(NO^2)^3 + C^{10}H^8$, schöne goldgelbe Nadeln, die bei 159° schmelzen.

Ueber die Bildung einer *Dioxybenzolsulfosäure*, $C^6H^3(OH)^2(SO^3H)$, aus α-Phenoldisulfosäure durch Schmelzen mit KOH, von Protocatechusäure etc. aus derselben mittelst NaOH ist bereits be-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 318.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 262.
3) Wien. Monatsh. **1**, 896.
4) Monit. scient. [3] **10**, 1136.

richtet worden [1]). Aus den jetzt von L. Barth und M. v. Schmidt [2]) mitgetheilten Einzelheiten sei noch erwähnt, dass die Dioxysulfosäure zweckmässig durch Ueberführung in ihre unlösliche Bleiverbindung mittelst Bleiessig (Bleizucker fällt sie nicht) und Zersetzen derselben mit H^2S in der Wärme isolirt wird. Die durch Fe^2Cl^6 entstehende Färbung »von beispielloser Intensität« geht auf vorsichtigen Zusatz von Na^2CO^3 durch Blau und Violett in Roth über. Die Säure ist in Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht löslich. Fast alle Salze sind löslich und zeigen gleiche Eisenreaction. — Vf. glauben für die Dioxysulfosäure die Constitution $C^6H^3\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OH)}(S\overset{4}{O}{}^3H)$ annehmen zu dürfen.

Resorcindisulfosäure erzeugt mit N^2O^3 einen neuen Farbstoff. P. Weselsky und R. Benedikt [3]). — Eine Untersuchung von V. Tedeschi [4]) über die Säure ist schon besprochen.

Hydrochinon und Chinon. *Monäthylhydrochinon* und *p-Oxyphenetol*, $C^6H^4(OH)(OC^2H^5)$. Durch Kochen des p-Diazophenetolchlorids (siehe dies) mit H^2O und H^2SO^4. Von einem Harz zu trennen durch Ausschütteln der gekochten Lösung, mit Aether, Abdestilliren und Auskochen mit H^2O, aus welchem das Monäthylhydrochinon in breiten, sehr dünnen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt. Schmp. 66°; Sdp. 246—247°. In H^2O weniger als Hydrochinon löslich; mit H^2O-Dämpfen etwas flüchtig. Kurzes Kochen mit etwas Alkohol und verdünntem HJ gibt Hydrochinon; HJ oder HCl bei höherer Temperatur verkohlen. — Mit Alkali und Chloroform entsteht Aethyl-p-oxysalicylaldehyd (siehe diesen). A. Hantzsch [5]).

Die Richtigkeit der Angaben Prunier's [6]) über *gebromte Hydrochinone* und *Chinone* wird von R. Benedikt [7]) bezweifelt wegen der Unwahrscheinlichkeit der angegebenen Schmelzpunkte (die höher liegen sollten).

Dibromhydrochinon, $C^6H^2Br^2(OH)^2$ lässt sich nach R. Benedikt [8]) leicht durch Bromiren (3 Th. Br in doppeltem Volum Eisessig) von Hydrochinon (1 Th.) in Eisessig (10 Th.) gewinnen, während bekanntlich in H^2O Chinhydron, dann Chinon entsteht.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 316.
2) Wien. Ber. **79**, II, 633.
3) Wien. Monatsh. **1**, 886.
4) Wien. Ber. **79**, II, 627; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 321.
5) J. pr. Ch. [2] **22**, 462; Berl. Ber. **13**, 2419.
6) Ann. chim. phys. [5] **15**, 1.
7) Wien. Monatsh. **1**, 348.
8) Wien. Monatsh. **1**, 345; Berl. Ber. **13**, 2085.

Aus verdünntem Weingeist, dann H^2O zu krystallisiren. Lange, häufig gebogene Nadeln, aus Benzol Körner, Schmp. 186°. Identisch mit dem von Wichelhaus [1]) aus Chinon + HBr in geringer Menge erhaltenen Dibromhydrochinon. — Bromwasser führt über in *Dibromchinon*, Schmp. 188°; dies wird durch Kalilauge nicht in Dioxychinon, sondern in Dibromhydrochinon (+ Bromanilsäure?) umgewandelt, verhält sich also wie Dichlorchinon [2]). Beim Vermischen von Dibromchinon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Hydrochinonlösung scheidet sich sofort bromfreies *Chinhydron* ab, analog den Erfahrungen von Wichelhaus [1]). — Bromirt man Hydrochinon in concentrirt salzsaurer Lösung, so entstehen vorzugsweise *Trichlormonobromchinon* und *Dichlordibromchinon* [3]).

Dibrommonomethylhydrochinon gibt mit Bromwasser Dibromchinon. R. Benedikt [4]).

Weitere Derivate des Dimethylhydrochinons [5]) beschreibt K. Kariof [6]).

Dimethylhydrochinondisulfosäure, $C^6H^2(OCH^3)^2(SO^3H)^2$. Durch Erwärmen des Dimethylhydrochinons mit concentrirter H^2SO^4 auf 120—125°. Farblose Krystallnadeln in H^2O und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, an der Luft zerfliessend. Ba-Salz: amorph gelblichweiss, in H^2O leicht, in Alkohol nicht löslich. Die Lösung fluorescirt — wegen einer Beimengung. — Kalisalz: Farblose, tafelförmige Krystalle, leicht in H^2O, nicht in Alkohol löslich; die Lösung wird durch Fe^2Cl^6 tief violettblau. — Ammoniaksalz: farblose Prismen, ähnlich dem K-Salz. — Zn-Salz: verfilzte seideglänzende Nadeln. — Auch das Ag-Salz krystallisirt, das Pb-Salz ist amorph, schwer löslich.

Diamidodimethylhydrochinon, $C^6H^2(NH^2)^2(OCH^3)^2$. Durch Reduction der Nitroverbindung [5]) in Eisessig mit Sn und HCl nach 8tägiger Einwirkung. Das salzsaure Salz bildet sehr lange farblose, seideglänzende Nadeln, bei 169° schmelzend (und zum Theil sublimirend). Scheint 1 Mol. HCl zu enthalten.

Gechlorte Hydrochinone und Chinone. Bekanntlich fand Wöhler, dass Chinon durch Salzsäure in Monochlorhydrochinon übergeht. Analog verhalten sich die gechlorten Chinone, die in Folge dessen successive darstellbar sind. S. Levy und G. Schultz [7]).

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 323.
2) Carius, Neues Handwörterbuch II, 562.
3) Vgl. A. Krause, Jahresber. f. r. Ch. 1879, 298.
4) Wien. Monatsh. **1**, 368; Berl. Ber. **13**, 2084.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 314, 315.
6) Berl. Ber. **13**, 1673; Wien. Ber. **80**, II, 356.
7) Berl. Ber. **13**, 1427.

Das bei 98° schmelzende *Monochlorhydrochinon*, $C^6H^3Cl(OH)^2$ gibt eine *Diacetyl-* (glänzende Prismen, Schmp. 72°) und eine *Dibenzoyl*verbindung (lange, feine, bei 130° schmelzende Nadeln, in kaltem Alkohol schwer löslich). Liefert mit Phtalsäureanhydrid und H^2SO^4 bei 150° ein gechlortes in NaOH blaulösliches *Chinizarin.* Die Oxydation in wässriger Lösung mit CrO^3 und SO^4H^2 gibt neben wenig α-Dichlorchinon, von dem es durch mehrfaches Krystallisiren aus Alkohol befreit wird, das

Monochlorchinon, $C^6H^3ClO^2$, gelbe, dicke rhombische Prismen, Schmp. 57°. Löst sich in HCl zu Trichlorhydrochinon (s. u.) und

α-Dichlorhydrochinon, $C^6H^2Cl^2(OH)^2$ (schon von Städeler erhalten). Aus $CHCl^3$: Glänzende, bei 164° schmelzende Blättchen. Mit CrO^3 und H^2SO^4 entsteht das schon bekannte

α-Dichlorchinon, $C^6H^2Cl^2O^2$, aus Alkohol in bei 154° schmelzenden dunkelgelben Krystallen erhalten. Isomer mit der Faust'schen aus $C^6H^2Cl^3(OH)$ und NO^3H dargestellten Verbindung, $C^6H^2\overset{1}{(O)}\overset{4}{(O)}\overset{3}{Cl}\overset{5}{Cl}$, welche Vf. als *β-Dichlorchinon* bezeichnen. Letzteres (anscheinend auch das α-Dichlorchinon) gibt mit $C^6H^4(CO)^2O$ und H^2SO^4 (wie erklärlich) kein gechlortes Chinizarin (theoretisch nur aus $C^6H^4\overset{1}{(OH)}\overset{4}{(OH)}\overset{2}{Cl}\overset{3}{Cl}$ zu erwarten). Die α- und β-Verbindungen gehen mit concentrirtem HCl in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon über.

Trichlorhydrochinon, $C^6HCl^3(OH)^2$. Die noch unbekannt gewesene Benzoylverbindung bildet feine farblose bei 174° schmelzende schwer in kaltem Alkohol lösliche Nadeln. Mit $C^6H^4(CO)^2O$ entsteht kein gechlortes Chinizarin.

Trichlorchinon $C^6HCl^3O^2$ wird beim Kochen mit concentrirtem HCl in *Tetrachlorhydrochinon*, $C^6Cl^4(OH)^2$ umgewandelt, welches in H^2O unlöslich ist und eine in Alkohol sehr schwer, in Benzol leichter lösliche bei 230° schmelzende Benzoylverbindung giebt.

Tetrachlorchinon, $C^6Cl^4O^2$ (vgl. auch unter Trichlorphenol) dicke citronengelbe monokline Blättchen aus Benzol. Es wird beim Kochen mit HCl, noch leichter HBr am Rückflusskühler zum entspr. Hydrochinon *reducirt, indem Chlor resp. Brom frei werden.* Diese Thatsachen entsprechen der Auffassung von Wichelhaus[1]) und zeigen, dass die Chinone stark oxydirend wirken, wobei das freigewordene Chlor oder Brom bei den minder substituirten Chinonen (die dabei zu Hydrochinonen werden) weiter substituire wenn dazu

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1879, 323; ausf. Berl. Ber. 12, 1504.

noch Wasserstoff vorhanden sei. Die oxydirende Neigung der Chinone zeigt sich bekanntlich auch an der Wirkung auf Dimethylanilin, Leukanilin etc [1]).

Bromirte Hydrochinone, vergl. bei Chinon unten.

Chinone. Ueber die Reduction der Chinone durch SO^2 zu *Hydrochinonsulfosäuren* vgl. A. Hirsch [2]) (Chinonchlorimid) und Carstanjen [3]).

Dass *Chinon* mit rauchendem HBr ein Gemisch von *Mono-* und *Dibromhydrochinon* giebt [4]), wird von Sarauw [5]) bestätigt. In Eisessig gelöstes Chinon scheint unter gewissen Verhältnissen nur die Monoverbindung zu liefern.

Dibromchinon entsteht ferner aus Chinon + Brom, (1 + 1 Mol.), und Hydrochinon mit Brom (1 + 2 Mol.). — Siehe auch bei Tribromphenol.

Bromanil + HBr giebt Brom und *Tetrabromhydrochinon* (wie oben das Chloranil).

Chinonchlorimid, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\N.Cl\end{matrix}\right.$. Als *Dichlor-p-azophenol* haben R. Schmitt und P. G. Bennewitz [6]) eine bei der Einwirkung von *Chlorkalk* auf eine wässerige Lösung *salzsauren p-Amidophenols* quantitativ entstehende Verbindung C^6H^4NOCl, resp. $C^{12}H^8N^2O^2Cl^2$ bezeichnet, deren Geruch an das Chinon erinnert, die bei 86° schmilzt, lange gelbe Nadeln bildet, sich beim Kochen mit H^2O zersetzt, durch Zn oder Sn + HCl in salzsaures p-Amidophenol, durch SO^2 oder dessen Alkalisalze in p-Amidophenolsulfosäure übergeführt wird. R. Hirsch [7]) hat diese Verbindung später, als ein *gechlortes Chinonimid*, $C^6H^3Cl\left\langle\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}\right.$ angesprochen, weil sie mit concentrirten HCl Dichloramidophenol liefert. Indessen zeigt Derselbe [8]) jetzt durch eingehende Untersuchung, dass die Substanz wahrscheinlich die Constitution $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\N\cdot Cl\end{matrix}\right.$ besitzt. Abweichend von der Vorschrift von R. S. und P. G. B. (s. o.) lässt R. H. die Chlorkalklösung in ziemlich starkem Strom aus einer Bürette zur

1) Vgl. Ph. Greiff, Jahresb. f. r. Ch. 1879, 325.
2) Berl. Ber. **18**, 1906.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 311.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 323.
5) Berl. Ber. **18**, 209.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 239. Der Naumann'sche J. B. 1873, 726 bezeichnet die Substanzen irrthümlich als o-Verbindungen.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 309.
8) Berl. Ber. **18**, 1903.

Lösung des Amidophenols fliessen, bis das ausgeschiedene Product und die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung angenommen haben, worauf die dünnbreiige Masse mit 1/4 Vol. Aether zweimal ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung giebt reichliche Mengen der Verbindung neben wenig Chinon und braunen Schmieren. Der Schmelzp. liegt bei 84,7—85°, wenige Grade höher erhitzt explodirt sie, lässt sich indess sublimiren. Mit der 30-fachen Menge H^2O auf 100° 10 Minuten lang erhitzt, zersetzt sie sich nach folgender Gleichung:

$$C^6H^4\langle^{OCl}_{N} + 2H^2O = C^6H^4\langle^{O}_{O}\rangle + NH^4Cl + O,$$

(der O oxydirt einen Theil des Chinons weiter). Dies entscheidet für die gegebene Constitutionsformel, welche besonders die ausserordentliche Beweglichkeit des Chloratoms erklärt. Alle reducirenden Verbindungen (H^2S, $Sn + HCl$, $Zn + H^2SO^4$, Na^2Hg) spalten Chlor ab und bilden p-Amidophenol zurück; SO^2 erzeugt dessen Sulfosäure [1]) (die übrigens beim Kochen mit H^2O früheren Angaben zuwider beständig ist), eine Reaction, die nach Carstanjen [2]) bei den Chinonen eine allgemeine ist. — Gegen Oxydationsmittel und gewisse starke Säuren ist es hingegen beständig: NO^3H oder SO^4H^2 verändern in der Kälte nicht sofort, zerstören beim Erhitzen oder längerem Stehen vollständig. — Concentrirte kalte Salzsäure, in welche man eine Eisessiglösung des Chlorimids eintropfen lässt (bei umgek. Zusammenbringen entstehen blauviolette Schmieren), führt in salzsaures *Mono-* und *Trichloramidophenol*, wahrscheinlich auch *Bichloramidophenol* über. (Siehe Trichlorphenol.) Ganz ähnlich verhält sich Nitrosophenol [3]). Wie letzteres giebt es mit Kalilauge und Phenol (schon ohne H^2SO^4) die Liebermann'sche Farbreaction, welche analog auch mit o-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Anilin, Naphtylamin, nicht aber mit p-Nitrophenol und Hydrochinon eintritt.

Als *Chinondichlordiimid*, $C^6H^4\begin{matrix}-NCl\\ |\\ -NCl\end{matrix}$, ist offenbar demnach die von A. Krause [4]) aus *Chlorkalk* und *p-Phenylendiamin* entstehende, der obigen sehr ähnliche Verbindung $C^6H^4N^2Cl^2$ aufzufassen deren Zersetzungsproduct mit concentrirtem HCl, »$C^6H^6Cl^4N^2$«, wohl $C^6H^4Cl^4N^2$, und folglich als $C^6Cl^4(OH^2)^2$ aufzufassen ist. A. K.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 241.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 311.
3) Literaturangaben siehe Abhdlg.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 297.

gab der ersteren Verbindung die Formel $C^6H^2Cl^2 \left< \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} \right.$ oder eine verdoppelte.

Auch auf salzsaures Amidonaphtol wirkt Chlorkalk ähnlich ein (siehe dies).

TRIOXYBENZOLE.

Pyrogallol. Die *sauerstoffabsorbirende Kraft* des Pyrogallols in alkalischer Lösung ist eine Function der Alkalescenz der Lösung; sie erreicht ein Maximum bei Anwendung von etwa 0,25 Grm. Pyrogallol auf 10 cc Kalilauge von 1,050 Sp. G., durch welche Lösung der Sauerstoff bewegter Luft 28—30 Blasen pro Minute fast vollständig absorbirt wird. Th. Weyl und X. Zeitler [1]).

Pyrogallussäuremonäthyläther, vermuthliche Bildung: G. Bender [2]).

Das sog. *Oxychinon* Malin's, welches durch Schmelzen von Rufigallussäure mit KOH entsteht, ist ein Diphenylderivat von der Constitution $[C^{12}H^4(OH)^5]^2O$. Daneben entstehen besonders Salicylsäure, Oxybenzoësäure, die gewöhnliche und die p-Oxyisophtalsäure. J. Schreder [3]).

Ein *Methoxylchinon*, $C^6H^3(\overset{2}{O}CH^3)(\overset{1}{O})(\overset{4}{O})$ scheint von O. Mühlhäuser [4]) durch Oxydation des o-Anisidins mit H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ erhalten worden zu sein. Sublimirt in gelben chinonähnlichen Nadeln vom Schmp. 138°, in Aether löslich.

Mononitropyrogallol, $C^6H^2(NO^2)(OH)^3 + H^2O$ ist von L. Barth [5]) neben wohl 3 anderen Substanzen durch Einleiten von N^2O^3 in ätherische, mit Eis gekühlte Pyrogallollösung (20—30 gr. in 250 bis 350 cc Aether) bis zum Auftreten von CO^2, Zufügen (etwas mehr als des gleichen Volums) von Eiswasser, Schütteln, erneutem Ausziehen mit H^2O, Verdunsten des Aethers, Ausziehen des braunen krystallisirten Rückstandes mit kaltem H^2O und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem H^2O erhalten worden. Lange, dünne, bräunlichgelbe Nadeln, oder bis zu 5—6 Cm. lange olivenbraune, rhombische Prismen, gemessen von v. Lang, die schon bei 185 bis 190° dunkel werden und bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Die

---

1) Ann. Ch. **205**, 255.
2) Berl. Ber. **13**, 699.
3) Wien. Anz. 1880, 85.
4) Berl. Ber. **13**, 923.
5) Wien. Monatsh. **1**, 882; Wien. Anz. 1880, 230.

wässerige Lösung giebt mit Alkalien eine gelbrothe, mit Kalkwasser eine tiefdunkelrothe, mit Fe^2Cl^6 eine bräunlich grüne, durch Soda röthlich werdende Färbung.

Zinn und Salzsäure reduciren zur *Amidoverbindung*, deren HCl-Salz beim Eindunsten der Lösung oder Stehen derselben, selbst im Vacuum Zersetzung zu einer dunkelbraunen Masse erleidet, in frischer Lösung mit etwas Kali- oder Natronlauge eine intensiv violettblaue, mit NH^3 eine anfangs blaue, dann dunkelrothe Färbung giebt (sehr empfindliche Reaction!). Das aus seiner Lösung durch HCl-Gas gefällte *salzsaure Salz*, bräunliche Nadeln, besitzt die Formel $C^6H^5(NH^2)O^3$, HCl.

Ueber die (schon erwähnte) Darstellungsweise [1]) des **Phloroglucins** aus Phenol durch Schmelzen mit Natron machen L. Barth und J. Schreder [2]) nähere Mittheilung. Neben 50% (vom angew. C^6H^5OH) einer schwarzen krümeligen, zur Untersuchung untauglichen Masse, (einem Diphenylderivat) und sehr geringen Mengen anderer Producte entstehen zu ziemlich gleichen Theilen (je 5%) Phloroglucin, Brenzcatechin und Resorcin. Das reine Phloroglucin schmilzt nicht bei 220°, sondern 206° (uncorr.) (vergl. unten Gautier).

Ferner entsteht Phloroglucin, beim Schmelzen der Senhofer'schen Benzoltrisulfosäure mit Natron [Kali ersetzt nur 1—2 SO^3H-Reste gegen OH] ohne Nebenproducte. Ausbeute 25—30% der Theorie. Dass Phloroglucin auch aus Resorcin und NaOH entsteht, ist bereits mitgetheilt [1]) und wird jetzt ausführlich besprochen [3]).

Phloroglucin gibt mit Bromwasser das »*Phlorobromin*« $C^6Br^9OH^4$), daneben wahrscheinlich etwas *Hexabromphloroglucin*. R. Benedikt [5]).

Ueber *Isomere* des *Phloroglucins*. Arm. Gautier [6]). a) Schmilzt man den von A. G. [7]) aufgefundenen Farbstoff $C^{21}H^{20}O^{10}$ des Rothweins von Carignane mit Alkalien, so erhält man neben anderen Zersetzungsproducten eine »zuckerartige« Substanz, die aus der gelösten neutralisirten Schmelze mit Aether ausgezogen wird. Bei 110° getrocknet, besitzt sie die Zusammensetzung $C^6H^6O^3$, und krystallisirt mit 2 Mol. H^2O, die sie bei 100° verliert. Sie schmeckt sehr süss, ist in H^2O ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus H^2O bildet sie rhomboidale Blättchen, aus Aether Prismen.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 315.
2) Wien. Ber. **79**, II, 287.
3) Wien. Ber. **79**, II, 311.
4) Wien. Ber. 1877, II, Juniheft.
5) Wien. Monatsh. **1**, 367; Berl. Ber. **13**, 2084.
6) Compt. rend. **90**, 1003; Berl. Ber. **13**, 1140; Bull. soc. chim. **33**, 582.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 504, 479.

Sie reduciert beim Kochen langsam alkalische Kupferlösung, wird nur durch Bleiessig gefällt, und oxydirt sich rapid an der Luft ohne Röthung. Bromwasser erzeugt in verdünnten Lösungen einen reichlichen weissen Niederschlag. Sie unterscheidet sich von dem sehr ähnlichen Phloroglucin durch den Schmp. 208,5° (corr.) »statt 220°« (Barth giebt jetzt 206° an, siehe oben) und wird durch Fe^2Cl^6 nur vorübergehend schwach violett gefärbt, während Phloroglucin und Phloridzin ein tiefes Rothviolett geben. Die Verbindung wird als *Oenoglucin* bezeichnet. b) Das beim Schmelzen von Quercetin mit KOH entstehende »*Querciglucin*« ist nicht, wie Hlasiwetz annahm, identisch mit, sondern verschieden vom gew. Phloroglucin. Es krystallisirt aus Wasser oder Aether, in rhomboidalen Prismen oder in aus Nadeln gebildeten Krusten. In H^2O wenig, in Alkohol oder Aether leicht löslich, schmeckt kaum süss, und besitzt die Formel $3C^6H^6O^3 + 2H^2O$. Trocken schmilzt es bei 174° (corr.). Vom Phloroglucin, dem es ebenfalls sehr ähnlich (auch im Verhalten gegen alkalische Cu-Lösung und Bleiessig) ist, unterscheidet es sich durch Geschmack, Schmelzpunct (174° statt 220°), Krystallwassergehalt ($^2/_3$ statt 2 Mol. H^2O) und dadurch, dass seine Löung durch Fe^2Cl^6 nicht gefärbt wird. c) Auch das nach Barth und Schreder durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat erhaltene Phloroglucin scheint ihnen bei aller Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Phloroglucin nicht identisch zu sein, denn es schmolz ihr Präparat bei 200,5° statt 220° (die Krystalle begannen sich schon bei 184° zu bräunen) und färbte sich mit Fe^2Cl^6 nur schwierig schwach violett. Vf. macht darauf aufmerksam, dass Rochleder aus der Gerbsäure des Weichselkirschbaums (griotier) ein mit $2H^2O$ krystallisirte Phloroglucin erhalten, welches mit Fe^2Cl^6 nicht gefärbt werde, und das er *Isophloroglucin* genannt hat [1]). — A. G. betrachtet diese Substanzen als die wahren aromatischen Glycosen und hat auch durch Erhitzen der gew. Glycose mit Baryt eine zuckerartige Substanz erhalten, die alle Charaktere der vorhergehenden Verbindungen zeigt.

TOLUOL UND DERIVATE.

Gechlorte Toluole. p-*Chlorbenzylchlorid.* C. L. Jackson und A. W. Field [2]) zeigen, dass die bisher unter diesem Namen be-

1) Wien. Ber. (2. Abth.) **59**, 819; C.Bl. 1869, 711; Strecker's Jahresb. 1869, 780.
2) Amer. Ch. J. **2**, 85; Berl. Ber. **13**, 1217.

schriebene Verbindung ein Gemisch von o- und p-Chlortoluolderivaten gewesen ist, da das früher als Ausgangspunct benutzte, in der Kälte chlorirte Toluol eine Mischung von o- und p-Chlortoluol war. Vgl. Emmerling [1]). — Das aus reinem p-Chlortoluol (aus p-Toluidin dargestellt) bei 166° dureh Cloriren übrigens nur in kleiner Ausbeute gewonnene *reine* p-Chlorbenzylchlorid ist nicht flüssig, sondern bildet weisse glänzende Prismen oder Nadeln von oft mehr als 3 Cm. Länge, die angenehm aromatisch riechen, aber auf die Schleimhäute etc. sehr heftig wirken. Es schmilzt bei 29° und ist an der Luft sehr flüchtig; sublimirt schon bei gew. Temperatur. In kaltem Alkohol nur mässig, in warmem, und in Aether, C^6H^6, CS^2, $C^2H^4O^2$ sehr leicht löslich. Beim Kochen mit H^2O giebt es HCl und p-Chlorbenzylalkohol; mit $KMnO^4$ oxydirt, giebt es eine bei 233—235° schmelzende Säure (Emmerlings [1]) p-Chlorbenzoësäure, Schmp. 234°) ohne Isomere.

Benzotrichlorid und p-Toluidin, vgl. letzteres. Ueber die Einwirkung von Kupferpulver, siehe Tolandichlorür.

Bromtoluole. Die Einwirkung des Broms auf Toluol studirten C. Loring Jackson und A. W. Field [2]) ausführlich. Die Versuche bestätigen den Beilstein'schen Satz, dass bei hoher Temperatur Benzyl-, bei niedriger Tolylverbindungen entstehen. Die Benzylverbindung beginnt bei 111° das Hauptproduct zu werden, über 111° entsteht relativ noch mehr derselben, jedoch in mit steigender Temperatur nur langsam sich mehrendem Procentsatz; dabei wird das Brom um so schneller aufgenommen, je höher die Temperatur, und zwar schneller von Toluol selbst als von dessen Substitutionsproducten. Für Benzylbromid soll man nicht über 111° gehen. Weiteres Brom wird in der Seitenkette anscheinend am schnellsten vom p-, am langsamsten vom o-Bromtoluol aufgenommen. Dass nach Beilstein bei Gegenwart von Jod auch bei 111° keine Benzylverbindung, sondern im Kern substuirtes Toluol entsteht, finden Vf. nicht richtig, wenn 10 oder weniger Procent J anwesend sind; selbst mit 40% J scheint noch etwas Benzylbromid sich zu bilden.

Zur Darstellung von m-Bromtoluol nach der gewöhnlichen Methode scheint die Verbindung von p-Toluidin der von o-Toluidin vorzuziehen zu sein. (Ad. Claus [3])).

---

1) Berl. Ber. 8, 880; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 295.

2) Amer. Ch. J. 2, 1; Berl. Ber. 18, 1215.

3) Berl. Ber. 18, 899.

Für die 6 isomeren *Dibromtoluole*, von denen die Constitution der drei ersten durch die unten bei den »Bromtoluidinen« zu besprechenden Untersuchungen der Verf. festgestellt ist, geben R. H. C. Neville und A. Winther [1]) folgende Tabelle:

CH^3	Br	Br	Schmelzpunkt	Nitroproducte mittelst NO^3H von 1,52	Amidoproduct	Dibrombenzoësäure	Im Text bei »Bromtoluidine« bezeichnet mit
1	2	5	flüssig	mono, 87,6—89,0°	84—85°	151—153° (m. NO^3H)	α
1	2	3	27,4—27,8°	mono, 56,5—57,5°	52—53°	146—148° (m. NO^3H)	β
1	3	5	39°	2 di {157,5—158,0° und 105°	97—98°	208—210° (m. CrO^3)	γ
1	3	4	flüssig	mono, 86,6—87,5°		232—233° (m. CrO^3)	
1	2	4	flüssig	mono, 80—81°, und höhere Nitropr. von höherem Schmp.		168—170° (m. NO^3H)	
1	2	6	flüssig	di, 161,6—162,2°			

Die Verbindung 1, 3, 4 entspricht Wroblewsky's Angaben; die daraus erhaltene Dibrombenzoësäure entspricht vielleicht der Burghard'schen [2]) (Schmp. 229—230°).

Das Fittig'sche Dibromtoluol vom Schmp. 107—108° (nach Wr. 1, 2, 4) konnten Vf. nicht erhalten. Das Dibromtoluol 1, 2, 6 nach Wr. ist ein Gemisch von 1, 2, 4 und 1, 2, 6, welches (neben Mono- und etwas Tri-Bromtoluidin) durch Bromiren von m-Acettoluid entsteht. Die zunächst entstehenden zwei Dibrom-m-Toluidine schmelzen bei {74,6—75,5°, Acetylvbdg. 168—168,6° | 33—35°} und sind {schwerer | sehr leicht} löslich. Nitroproducte siehe Tabelle.

Welches von ihnen das 1, 2, 4, welches 1, 2, 6 Dibromtoluol ist, wurde durch anderweitige Darstellungen der letzteren erwiesen, die im Folgenden angedeutet sind.

1) $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NO^2}\overset{4}{NO^2}$ [Schmp. 70°], + $(NH^4)^2S$: $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NO^2}\overset{4}{NH^2}$ [Schmp. 77—78°]; + N^2O^3 + Br : $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NO^2}\overset{4}{Br}$ [grosse vierseitige Tafeln, Schmp. 44,4—45,2°]; reducirt : $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{4}{Br}$ [Schmp. 30—31°]; + N^2O^3 + Br : $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}$, identisch mit dem ersteren Dibromtoluol, welches aus dem Dibrom-m-toluidin vom Schmp. 74,6—75,5° erhalten wurde.

1) Berl. Ber. 13, 962, 974; Ch. Soc. J. 1880, 429.

2) Wrobl. beschreibt es als flüssig. Hübner und Roos (Jahresb. 1873. 249) geben den Schmp. 31—32° an.

2) Letzteres Dibrom-m-toluidin (74,6—75,5°) ist o-p-Dibrom-m-toluidin, da es aus m-Nitro-p-toluidin durch Ueberführung in m-Nitro-p-bromtoluol [Schmp. 31—32°] [1]), p-Brom-m-toluidin [Schmp. 30,6—32°], dessen Acetylproduct [Schmp. 113,7—114,6°], Bromiren und Verseifen erhalten wird.

3) Aus $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{NHac}$ + NO^3H wurde $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{NHac}NO^2$ dargestellt (Schm. 110—111°). Daraus $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{NH^2}NO^2$ [dunkelgelbe bis braune Nadeln, Schmp. 179—181°; daneben entsteht ein Isomeres, Schmp. 102—103°, orangerothe Nadeln]; dies + N^2O^3 + Br : $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}NO^2$, [farblose Nadeln, Schm. 87°], + Fe + $C^2H^4O^2$: $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}NH^2$ [Schmp. 84,6—85°], daraus $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}Br$ [Schmp. 110 bis 110,5°], identisch mit dem Tribromtoluol $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{5}{Br}$. Daraus folgt für $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}NO^2$ [87°] die Constitution 1, 2, 5, 4 und ebenso für $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}NH^2$ [84,6—85°], also stehen NO^2 und NH^2 in p-Stellung zu CH^3. Dies stimmt dazu, dass sie auch aus $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}$ durch Nitriren und Amidiren (siehe Tabelle) erhalten sind. Dadurch ist auch die Constitution $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{NO^2}\overset{5}{NH^2}$ für das Ausgangsmaterial (Schmp. 179—181°) festgestellt. Es wird bromirt, das entstandene Dibromnitro-m-toluidin [dunkelgelbe bis braune Nadeln, Schmp. 124—130°] in $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{NO^2}Br$, dies in $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{NH^2}Br$ [Schmp. 87—88°], dies in $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}Br$ übergeführt. Das so erhaltene Dibromtoluol hat die Constitution 1, 2, 6, weil es identisch ist mit dem aus dem Dibrom-m-toluidin vom Schmp. 33—35° erhaltenen, und wie dieses eine bei 161,6—162,2° schmelzende Dinitroverbindung giebt. Das Brom ist also bei $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{NO^2}\overset{5}{NH^2}Br$ in die Stelle 6 getreten, der bei den gebromten Toluidinen näher zu besprechenden Gesetzmässigkeit entsprechend.

---

1) Nach Wr. bei 67°, nach Hübner und Roos bei 75° schmelzend.

Eine weitere Arbeit von R. H. C. Nevile und A. Winther[1]) sei in folgende Tabelle über die sechs *Tribromtoluole*, die drei *Tetrabromtoluole* und das *Pentabromtoluol* zusammengefasst:

1	2	3	4	5	6	Schmelzpunkt	Nitroproduct	Darstellung	Eigenschaften
CH^3	Br	Br	Br			44,4—44,7°	106—107°	aus m-Brom-m-nitro-p-toluidin a).	
CH^3	Br	Br		Br		52—53°	95—170°	aus Dibrom-o-toluidin-diazoperbromid.	Lange, [illegible] Nadeln
CH^3	Br	Br			Br	58—59°	91—91,4°	aus Nitro-brom-o-toluidin (Wrobl., Schmp. 143°) b).	Flache Nadeln
CH^3	Br		Br	Br		111,2—112°		aus Dibrom-m-toluidin-diazoperbromid.	Lange, [illegible] lose Nad[illegible]
CH^3	Br		Br		Br	66°	217—220° (Dinitro)	aus Tribrom-m-toluidin (Schmp. 100—101,6°) und aus $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{4}{Br}\overset{5}{NH^2}$ (74—75,5°).	
CH^3		Br	Br	Br		88—89°		aus Dibrom-p-toluidin-diazoperbromid.	
CH^6	Br	Br	Br	Br		111—111,5°	212°	aus Tribrom-m-toluidin 1, 2, 3, 4, 5 (NH^2) (Schmp. 96 bis 96,8°); aus Tribrom-m-toluidin (100—101,6°).	
CH^3	Br	Br	Br		Br	106,8—108°	215—216°	aus Tetrabrom-m-toluidin (223—224°) [aus m-Brom-toluidin, 35—37°].	weisse, [illegible] Nadeln
CH^3	Br	Br		Br	Br	116—117°	213°	aus Tribrom-m-toluidin 1, 2, 3, 5 (NH^2) 6, (Schmp. 93—94°).	weisse, [illegible] Nadeln
CH^3	Br	Br	Br	Br	Br	283—285°		aus Tetrabrom-m-toluidin 1, 2, 3, 4, 5 (NH^2), 6 (Schmp. 223—224°).	kleine, [illegible] Nadeln c)

a) Aus diesem $\overset{1}{CH^3}\overset{3}{Br}\overset{5}{NO^2}\overset{4}{NH^2}$: $\overset{1}{CH^3}\overset{3}{Br}\overset{5}{NO^2}\overset{4}{Br}$ [farblose Blättchen, Schmp. 62—63,6°], $\overset{1}{CH^3}\overset{3}{Br}\overset{5}{NH^2}\overset{4}{Br}$ [farblose Prismen oder Nadeln, Schmp. 58—59°], die bei 162—163° schmelzende Acetylverbindung, daraus Tribromacettoluid (Schmp. 171—173°, weisse Nadeln), daraus Tribromtoluidin (Schmp. 96—96,8°) und schliesslich obiges Tribromtoluol.

b) Das $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{3}{NO^2}\overset{5}{Br}$ (Wroblewsky's Schmp. 143°) wird in $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{3}{NO^2}\overset{5}{Br}$ (Schmp. 69,5—70,2°), dies in Dibromtoluidin $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{3}{NH^2}\overset{5}{Br}$ (Schmp. 72,5—73,1°), dessen Acetylverbindung (Schmp. 144—145°) in ein Monobromderivat (Schmp. 179—181°), dies in Tribromtoluidin (Schmp- 93—94°), dies in obiges Tribromtoluol übergeführt.

c) Identisch mit Gustavson's[2]) Pentabromtoluol (282—283°) aus Br, C^7H^8 und Al^2Cl^6.

1) Berl. Ber. 13, 962; Ch. Soc. J. 1880, 429 ff. 2) Bull. soc. chim. [2] 28, 347.

p-Jodbenzylbromid, $C^6H^4J_CH^2Br$, wird nach C. Loring Jackson und C. F. Mabery [1]) durch Bromirung siedenden p-Jodtoluols (aus p-Toluidin) gewonnen. Flache Nadeln, weiss, leicht strohgelb, aromatisch riechend, weniger reizend auf die Schleimhäute wirkend. Schmp. $78^3/_4{}^0$; geht mit Wasserdämpfen nur schwierig über, sublimirt in Nadeln. Wird von $K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4$ kaum angegriffen.

Nitrotoluole. *o-Nitrotoluol* gibt mit Na-Amalgam nur sehr wenig *o-Azotoluol*, welches aber reichlich beim Destilliren mit alkoholischem Kali entsteht (neben p-Toluidin); *p-Nitrotoluol* gibt bei analoger Behandlung sonderbarerweise einen unbekannten, in Lösungsmitteln unlöslichen, nicht ohne völlige Zersetzung destillirbaren Körper (W. H. Perkin [2])).

m-Nitrobenzalchlorid, $C^6H^4(NO^2)(CHCl^2)$. Darstellung siehe bei m-Toluidin. Farblose dünne Blätter oder Nadeln vom Schmp. 65^0, in H^2O unlöslich, in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich (O. Widman [3])). Das früher sog. m-Nitrobenzalchlorid von Beilstein und Kuhlberg ist bekanntlich nach Hübner und Bente eine Paraverbindung.

Ueber die Constitution des *Trinitrotoluols* äussert sich P. Hepp [4]). Das *γ-Trinitrotoluol* Beilstein und Kuhlbergs [5]) zerfällt bei der Krystallisation in zwei Isomere vom Schmp. 104^0 und 112^0.

Toluidine. *Neutrales m-Toluidinferrocyanat*: $H^4FeCy^6 + 4C^7H^7NH^2$. Aus Base und Säure in alkoholischer Lösung als (schliesslich) weisser Niederschlag entstehend. Neutrales *o-Toluidinsalz*. Aehnliche Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften. J. Eisenberg [6]).

m-Toluidin. Zur Reduction des m-Nitrotoluols mit Sn und HCl muss letztere sehr verdünnt gewählt werden, weil sonst *Monochlortoluidin* (Schmp. 81—83°) entsteht. Besser ist $Fe + C^2H^4O^2$ zu verwenden. R. H. C. Nevile und A. Winther [7]).

Zur Darstellung des m-Toluidins aus p-Acettoluid liegen einige Angaben von J. Cosack [8]) vor.

Zur Darstellung grösserer Mengen von *m-Toluidin* empfiehlt Oskar Widman [9]) folgendes Verfahren: Reiner *m-Nitrobenzaldehyd* (vgl. diesen), (5 Thle.) wird in kleinen Portionen in PCl^5 (9 Thle.)

1) Amer. Ch. J. **1**, 103; **2**, 251.
2) Ch. Soc. J. 1880, 546; Berl. Ber. **18**, 1874.
3) Berl. Ber. **18**, 676.
4) Berl. Ber. **18**, 2346.
5) Ann. **155**, 126.
6) Ann. Ch. **205**, 265; Berl. Ber. **18**, 2420.
7) Berl. Ber. **18**, 963; Ch. Soc. J. 1880, 429.
8) Berl. Ber. **18**, 1088.
9) Berl. Ber. **18**, 676.

unter Umschütteln und ev. Kühlung eingetragen, die Masse in viel kaltes H^2O gegossen, gewaschen und aus Alkohol (oder wenn ein schwerlösliches Nebenproduct gebildet ist, mit Aether ausgezogen, abdestillirt und aus Alkohol) krystallisirt. Das so erhaltene m-Nitrobenzalchlorid (s. pag. 307) wird in Alkohol gelöst, ziemlich viel HCl zugesetzt, auf 10° abgekühlt und Zinkstaub so langsam eingetragen, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Wenn H^2O-Zusatz nicht mehr trübt, wird erwärmt und durch zweistündige ziemlich heftige H-Entwickelung das Chlor aus der $CHCl^2$-Gruppe entfernt, was bei Verarbeitung kleinerer Portionen leicht gelingt. Der Alkohol wird dann weggekocht, NaOH zugesetzt und das Metatoluidin mit H^2O-Dämpfen übergetrieben. Es siedet bei 197 bis 200°, ist fast genau so schwer wie Wasser und vom bekannten m-Toluidin nicht zu unterscheiden. Die Reactionen verlaufen *glatt* und *quantitativ*.

m-Ditolylamin ist von J. Cosack [1]) in analoger Weise wie Diphenylamin als dickflüssiges, hellgelbes, bei 319—320° siedendes Oel gewonnen worden, welches an der Luft sich bräunt. In Säuren schwer löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ein *o-Ditolylamin* konnte nicht in analoger Weise erhalten werden. *Aceto-m-ditolylamin.* Aus der Metabase als anfangs syrupöses Oel erhalten, durch Destilliren zu reinigen. Siedpunkt 324°. Erstarrt zu farblosen, bei 43° schmelzenden Tafeln. Scheidet sich aus Alkohol und Aether zunächst wieder flüssig ab. Die salzsaure Lösung des p-Ditolylamins gibt mit KNO^2 einen flockigen Niederschlag von *p-Ditolylnitrosamin*, $N(C^7H^7)^2NO$, prachtvolle, gelbe, bei 103° schmelzende Nadeln. *Dasselbe* Nitrosamin wird von Ad. Lehne [2]) als bei 100 bis 101° schmelzend beschrieben. In Alkohol schwer löslich, aus Ligroïn zu krystallisiren. Brom in alkoholischer Lösung führt in *Tetrabrom-p-ditolylamin* [3]) über. Schmp. 162°. — Rauchende NO^3H erzeugt aus dem Nitrosamin *Hexanitroditolylamin* [3]), gelbe rhombische, schwefelähnliche Krystalle, bei 258° schmelzend. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Frisch gefällt ist sie in Kalilauge löslich, daraus mit Säuren fällbar. Zinkstaub wirkt ein.

Beim Erhitzen von *Benzotrichlorid* mit *p-Toluidin* entweicht HCl und H^2O (?); aus dem Reactionsproduct erhält man durch Alkohol lange, glänzende, weisse Nadeln oder rhombische Prismen

1) Berl. Ber. **13**, 1091.
2) Berl. Ber. **13**, 1544.
3) Inaug.Dissert. Zürich, 1874; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1873, 257.

vom Schmp. 155°, die anscheinend unverändert sublimiren und leicht in Essigsäure, kaum in H^2O oder HCl löslich sind. SO^4H^2, $KMnO^4$ wirken ein. James H. Stebbins [1]).

Oxydationsproducte des *p-Toluidins* (W. H. Perkin [2])). Lässt man eine Mischung von schwefelsaurem p-Toluidin (1 Mol.) mit Kaliumbichromatlösung (1 Mol.) 24 Stunden lang stehen, so hat sich ein brauner Niederschlag gebildet, etwa 10 % des Toluidins, welcher aus Benzol, dann Aether umkrystallisirt zwei einander sehr ähnliche Substanzen (rothe Rhomboëder und flache Prismen) liefert. Die *schwerer* lösliche Substanz, das *Tri-p-tolylentriamin*, $C^{21}H^{21}N^3$, ist eine Base; sie schmilzt bei 216—220° unter Zersetzung. In auch heissem Alkohol wenig löslich. Messung von Fletcher. Die Salze erleiden bald totale Zersetzung, z. B. gibt das HCl-Salz in Lösung nach einstündigem Stehen oder kurzem Erwärmen das purpurne Salz einer anderen braunen Base. — In concentrirter H^2SO^4 löst die Base sich mit prächtig blauer Farbe, die beim Verdünnen mit H^2O blasspurpurn wird. Die HCl-Lösung wird mit Sn und HCl schnell entfärbt. Das braunpurpurne Pt-Salz hat die Formel $(C^{21}H^{21}N^3, HCl)^2, PtCl^4$. Die Base steht vielleicht dem Mauveïn nahe. — Das *löslichere* Product erweist sich als $C^{28}H^{27}N^3$, vielleicht *Tolyltri-p-tolylentriamin*, $C^{21}H^{20}(C^7H^7)N^3$; es ist eine bei 175° unter Zersetzung schmelzende, schwache Base. Salze rapid zersetzlich; die purpurne Lösung des HCl-Salzes färbt sich schnell indigblau und enthält jetzt das Salz einer anderen Base. Concentrirte H^2SO^4 löst mit trübvioletter, bald hellgelbgrün werdender Farbe, die durch H^2O-Zusatz fast verschwindet. Ein Platinsalz existirt.

Oxydirt man hingegen mit $K^2Cr^2O^7$ und Essigsäure das p-Toluidin, so entstehen dieselben Substanzen in nicht grösserer Menge; CrO^3 in Eisessig hingegen lässt bald goldgelbe, schöne Nadeln von *p-Azotoluol* ausfallen. Dieselben schmelzen bei 143°, nicht 137°, wie andere Autoren angaben; aber das aus reinem p-Nitrotoluol vom Vf. dargestellte reine p-Azotoluol schmilzt ebenfalls bei 142 bis 143°.

R. Bindschedler [3]) machte Mittheilung über *Safraninbildung* durch Oxydation von Mischungen von salzsaurem p-Diamidotoluol und salzsaurem o- oder p-Toluidin oder Anilin mit Chromsäure-

1) Amer. Ch. J. 1, 524; Berl. Ber. 18, 1140; Arch Pharm. [3] 17, 395.

2) Ch. Soc. J. 1880, 546; Berl. Ber. 18, 1874; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 457.

3) Berl. Ber. 18, 207.

mischung. Die Oxydation von Gemischen aus Diaminen und Monaminen soll mehrere prachtvoll krystallisirende Farbstoffe geben. Es wurden Mischungen von Dimethylphenylendiamin und Anilinchlorhydrat, oder Dimethylanilin oxydirt.

Bromtoluidine. *m-Brom-o-toluidin*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{NH^2})\overset{5}{Br}$, Schmp. 56°, Verhalten zu H^2O oder HCl bei 160°: Nevile und Winther [1]). Das isomere *m-Brom-o-toluidin*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{NH^2})\overset{3}{Br}$, ist von Nevile und Winther [1]) dargestellt worden: $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{6}{NHac})\overset{3}{Br}$ wurde nitrirt und verseift zu *m-Bromnitro-m-toluidin*, $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{6}{NH^2})\overset{3}{Br}(NO^2)$ (Schmp. 87—88°); daraus *m-Bromnitrotoluol*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})\overset{3}{Br}(NO^2)$ (Oel), gewonnen, dies reducirt. Die Nitrogruppe steht nach obigen Gesetzmässigkeiten in (2) oder (5), also in (2), weil die Verbindungvon 1, 2, 5 Bromtoluidin verschieden ist. Die salzsaure Lösung mit Brom gibt *Dibrom-o-toluidin*, $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$ (Schmp. 46—47°).

Ueber die *Constitution der gebromten Toluidine*, der *nitrirten Toluidine*, der *Bromnitrotoluidine* und der *6 isomeren Dibromtoluole*. Von R. H. C. Nevile und A. Winther [2]).

Nach den bekannten Thatsachen (Körners Angaben über Substitutionsregelmässigkeiten [3])) und den bisherigen Erfahrungen der Vf. [4]) glaubten sie den Satz aufstellen zu können, dass das Brom auch beim Eintritt in Toluidine (oder andere Amidokörper) keine Wasserstoffatome substituiren könne, welche die m-Stellung zur Amidogruppe haben, und dass bei Bildung von Monobromsubstitutionsproducten das Brom in die p-Stellung zurAmidogruppe tritt. — Die diesem Satz widersprechenden Angaben in der Literatur werden nunmehr revidirt.

I. Nach Wroblewsky [5]) sind die *Dibromtoluole* aus Monobrom-o-toluidin (a) und Monobrom-m-toluidin (b) verschieden, während sie nach der von obiger Regel verlangten Constitution $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{NH^2}\overset{5}{Br}$ für (a) und $\overset{1}{CH^3}\overset{5}{NH^2}\overset{2}{Br}$ (= 1, 3, 6) für b identisch sein sollten. Bei der Wiederholung fanden Vf. die Angaben Wroblewsky's *über (a) bestätigt* (Schmp. 55—56°, liefert ein flüssiges

1) Berl. Ber. 13, 1945; Ch. Soc. J. 1880, 429.
2) Berl. Ber. 13, 962.
3) Jahresber f. r. Ch. 1874.
4) Ueber die Einwirkung des Broms auf o-Amidotoluolsulfosäure. Siehe diese.
5) Ann. Ch. 168, 147.

Dibromtoluol (α), dessen Mononitroverbindung bei 88,2—88,6° schmilzt und zu einem bei 84,5—85° schmelzenden Amidoproduct reducirt wird), hingegen *nicht bezüglich (b).* Das von Vfn. dargestellte *Monobrom-m-toluidin* schmolz aus Alkohol bei 78,4 bis 78,8° [nach Wr. flüssig], das daraus gewonnene Dibromtoluol (α') bleibt selbst in einer Kältemischung flüssig [nach Wr. Schmp. 42,5°, Sdp. 249°], gibt ein bei 87,6—88,5° schmelzendes Mononitro-, ein bei 84—85° schmelzendes Amidoproduct und ist also mit dem Dibromtoluol (α) aus Brom-o-toluidin *identisch,* nicht (wie Wr. angibt) verschieden. Es gibt (α wie α') bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter NO^3H eine bei 151—153° schmelzende, nadelförmige *Dibrombenzoësäure.* Aus dieser Identität folgt, dass das flüssige Dibromtoluol α ($=\alpha'$) die Constitution $\overset{1}{CH^3}\,\overset{2}{Br}\,\overset{3\,od.\,5}{Br}$ besitzt, also ein m-o-Dibromtoluol ist, und da die durch Oxydation gebildete Dibrombenzoësäure bei der Destillation mit CaO *p-Dibrombenzol* zu liefern scheint (Schmp. 85—86° statt 89°, Menge gering) und identisch ist mit der von V. v. Richter aus p-Dibrombenzol dargestellten Säure (Schmp. 151—153°), so folgt für das flüssige *m-o-Dibromtoluol* (α) die Constitution $\overset{1}{CH^3}\,\overset{2}{Br}\,\overset{5}{Br}$. Mithin wird die Constitution des *Brom-o-toluidins* (a) $\overset{1}{CH^3}\,\overset{2}{NH^2}\,\overset{5}{Br}$, des *Brom-m-toluidins* (b) $\overset{1}{CH^3}\,\overset{5}{NH^2}\,\overset{2}{Br}$.

Eine weitere Bestätigung dieses Resultates geben die Vf. folgendermassen. Aus m-Nitro-o-toluidin [Schmp. 128°, siehe unten], wird *Brom-m-nitro-o-toluidin* [Schmp. 180,3—181,3°, = c], hieraus Brom-m-nitrotoluol [Schmp. 81,4—81,8°, = d] dargestellt. Letzteres ist identisch mit dem von Wroblewsky aus m-Brom-o-acettoluid durch Nitrirung etc. erhaltenen Nitro-m-bromtoluol [Schmp. 81,4 bis 81,8°]. Das *Bromnitrotoluol* (d) hat daher die Constitution 1, 3, 5, ebenso das aus ihm durch Reduction erhaltene *m-Brom-m-toluidin* [Schmp. 35—36°], dessen *Acet*verbindung bei 167—168° schmilzt. Hieraus entsteht mit Br das *Brom-m-brom-m-acettoluid* (Schmp. 204—205°), daraus ein bei 83—85° schmelzendes *Dibromtoluidin*, daraus ein festes bei 27,4—28° schmelzendes Dibromtoluol (β), also *Brom-m-Bromtoluol.* Letzteres wird aber ebenfalls gebildet, wenn man das obige Brom-m-nitro-o-toluidin (c) unter Ersetzung von NH^2 gegen Br in Brom-m-nitro-o-bromtoluol [Schmp. 105,4°), dies in Brom-m-amido-o-Bromtoluol [Dibromtolui-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 387; 1875, 293.

din, Schmp. 86,4°, Acetylverbindung: Schmp. 204—205°] überführt und schliesslich NH^2 gegen H ersetzt [Brom-o-Bromtoluol, Schmp. 27,4—27,8°]; es ist (β) daher *o-m-Dibromtoluol*. Da es vom oben beschriebenen flüssigen (α) o-m-Dibromtoluol $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{5}{Br}$ *verschieden* ist, muss ihm (β) die *Constitution* $\overset{1}{CH^3}\overset{2}{Br}\overset{3}{Br}$ zukommen. Seine Mononitroverbindung schmilzt bei 56,5—57,5°, die Amidoverbindung daraus, ein *Dibromtoluidin*, bei 52—53°. Verdünntes NO^3H liefert eine *Dibrombenzoësäure* vom Schmp. 146—148°, anscheinend von der Richter'schen Säure verschieden. — Auch hier ist also wieder das Br zur NH^2-Gruppe des m-Brom-m-toluidins in *Para*stellung getreten.

II. Der aufgestellte Satz ist nicht vereinbar mit Limpricht und Gerver's Bemerkung [1]), o-Toluidin könne in ein *Tribrom-o-toluidin* übergeführt werden. In der That konnten des Vfs. Versuche diese Angabe nicht bestätigen; sie erhielten nur *Dibrom-o-toluidin* [2]) (Schmp. 45—46°; nach Wrobl. 50°); mehr Brom bildete eine pechartige Masse.

III. Ebenfalls nicht zutreffend ist die der obigen Gesetzmässigkeit nicht entsprechende Angabe Wroblewskys [3]), die aus erwähntem Dibrom-o-toluidin (Schmp. 50°, resp. 45—46°) und Dibrom-p-toluidin (Schmp. 73°) dargestellten *Dibromtoluole* seien verschieden, ersteres schmelze bei 42,5°, sein Nitroproduct bei 59°; letzteres bei 60°, sein Nitroproduct bei 124°. Vielmehr entsteht in beiden Fällen *dasselbe Dibromtoluol* (γ) (Schmp. 39°) neben höchst wenig bei 121° schmelzenden Nadeln (von viell. Tetrabromazotoluol). Beide Präparate liefern *zwei Dinitrodibromtoluole*, schwer lösliche kurze Prismen vom Schmp. 157,5—158°, und leichter lösliche Nadeln vom Schmp. 105; beide werden durch verdünnten NO^3H zu der *Dibrombenzoësäure* (Schmp. 208—210°) oxydirt, welche V. v. Richter [4]) aus m-Dibrombenzol erhalten hat (Schmp. 208 bis 209°), demnach besitzt das *Dibromtoluol* (γ) (Schmp. 39°) die *Constitution* $\overset{1}{CH^3}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$ des Di-m-bromtoluols; die dibromirten o- und p-Toluidine sind Di-m-brom-o- und -p-toluidine. Auch hier tritt also das Brom *nur in die o- und p-Stellung zur NH^2-Gruppe* des o-Toluidins, nur in die o-Stellung zu derselben bei p-Toluidin. Die

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 253.

2) Durch Erhitzen mit starker H^2SO^4, NO^3H, HCl entstehen die Salze, die nicht durch kaltes, sofort durch heisses H^2O zersetzt werden.

3) Ann. Ch. 168, 147.

4) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 292, 373.

Methylgruppe ist bei der Substitution ohne Einfluss. Das Folgende enthält hierzu noch weitere Beweise. Interessant ist, dass die Acetylgruppe der Acettoluide beim Bromiren die benachbarten Wasserstoffatome schützt.

Nitrotoluidine. Für den *Eintritt der Nitrogruppe* zeigten sich dieselben Gesetzmässigkeiten. Das Beilstein'sche *m-Nitro-o-toluidin* [Schmp. 128°] und das Beilstein'sche *m-Nitro-p-toluidin* [Schmp. 114°] werden in Monobromderivate verwandelt. Das *Brom-m-nitro-o-toluidin* (I) zeigt sich als *verschieden* von dem aus m-Brom-o-acettoluid durch Nitrirung und Verseifung erhaltenen *Nitro-m-brom-o-toluidin* (II), das *Brom-m-nitro-p-toluidin* (III) aber als *identisch* mit dem in gleicher Weise aus m-Brom-p-acettoluid entstehenden *Nitro-m-brom-p-toluidin* (IV). Dagegen erweisen sich die aus diesen 4 Verbindungen entstehenden *Bromnitrotoluole alle als identisch* [Schmp. 81,4—81,8°]. ebenso die vier daraus gewinnbaren *Bromtoluidine* [Schmp. 35,5—36,0°; 34,5—37°; 36,6°, 35 bis 35,2°] und deren Acetverbindungen [Schmp. 167—168°]. Da in m-Brom-o-acettoluid das Brom zur Amidogruppe in Parastellung steht (siehe oben), so folgt aus der Verschiedenheit von I und II für die *Nitrogruppe* in I die *Para*stellung bez. NH^2. Das *m-Nitro-o-toluidin* Beilsteins hat daher die *Constitution* $\overset{1}{C}H^3\overset{2}{N}H^2\overset{5}{N}O^2$, das *Brom-m-nitro-o-toluidin* $\overset{1}{C}H^3\overset{2}{N}H^2\overset{3}{Br}\overset{5}{N}O^2$, das *Nitro-m-brom-o-toluidin* endlich $\overset{1}{C}H^3\overset{2}{N}H^2\overset{5}{N}O^2\overset{5}{Br}$. Die 1, 2, 5 Stellung des m-Nitro-o-toluidins folgt auch aus der von Vfn. ausgeführten Umwandlung desselben in *m-Nitro-o-bromtoluol* [Schmp. 76,3°] und *o-Brom-m-toluidin* [Schmp. 76—78,5°] von der Constitution $\overset{1}{C}H^3\overset{2}{Br}\overset{5}{N}H^2$. Die orientirende Kraft der Amidogruppe in Bezug auf die eintretende Nitrogruppe (resp. eintretende Bromatome) wird, wie die Uebereinstimmung von IV mit III zeigt, nicht durch schon vorhandene Bromatome (resp. Nitrogruppen) beeinflusst, denn die NO^2-Gruppe würde zu Br allein oder zu CH^3 allein in p- oder o-Stellung treten, während sie jetzt zu NH^2 in die (vorzugsweise) p- oder o-Stellung tritt.

Durch Oxydation des *Nitrosodimethyl-m-toluidins* mit $MnO^2 + H^2SO^4$ erhält C. Riedel [1]) das Nietzki'sche [2]) Toluchinon in guter Ausbeute. Da von den drei isomeren Phenylendiaminen nur die Para-Verbindung reichliche Chinonmengen erzeugt, so schliesst Vf., dass die NO und die $N(CH^3)^2$-Gruppe in Parastellung zu einander

---

1) Berl. Ber. 18, 126. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 335.

stehen, so dass das Nitrosodimethyl-m-toluidin folgende Constitution hat: $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{N}[CH^3]^2)(\overset{6}{N}O)$.

Nitrirte Toluidine. (Nölting und Venzaghi [1])). Beim Behandeln von p-Toluidin, das in dem 15-fachen seines Gewichts Schwefelsäure gelöst ist, mit 1 Mol. NO^3H gelöst in 5 Th. H^2SO^4, entsteht glatt *o-Nitro-p-toluidin*, Schmp. 78°, dasselbe, welches sich bei theilweiser Reduction des Dinitrotoluols bildet. Durch Anwendung von 2 Mol. NO^3H wird (weniger glatt) *Di-o-nitro-p-toluidin* gebildet, Schmp. 176°; dasselbe entsteht in geringerer Menge durch theilweise Reduction des Trinitrotoluols. — Bekanntlich hatten Beilstein und Kuhlberg durch Nitriren des p-Acettoluids das *m-* und Di-*m*-nitro-p-toluidin erhalten.

Dinitrotoluidine. Das aus p-Acettoluid durch Nitriren und Verseifen dargestellte Dinitrotoluidin [2]) (Schmp. 166 oder 168°) und das durch Reduction von Trinitrotoluol [3]) gewonnene (Schmp. 168° sind bisher [3]) für *identisch* gehalten worden. Die von F. Beilstein [4]) aus theoretischen Gründen — man vgl. im Abschnitt »Allgemeines« — vermuthete Verschiedenheit der beiden Körper hat Derselbe durch Oxydation nachgewiesen. Während das Dinitrotoluidin aus p-Toluidin durch Chromsäure in *Chrysanissäure*, $C^6H^2(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{N}O_2)(\overset{4}{N}H^2)(\overset{5}{N}O^2)$, übergeht, wird von letzterer in analoger Weise aus dem anderen Dinitrotoluidin keine Spur der genannten Säure gebildet. Dadurch werden die Constitutionsformeln bestätigt: Dinitrotoluidin aus p-Toluidin ist benachbartes (*v*)-*m*-*Dinitro-p-toluidin*, $C^6H^2(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{N}O^2)(\overset{4}{N}H^2)(\overset{5}{N}O^2)$; Dinitrotoluidin aus Trinitrotoluol ist symmetrisches (*s*)-*Dinitrotoluidin*, $C^6H^2(\overset{1}{C}H^3)(\overset{2}{N}O^2)(\overset{4}{N}H_2)(\overset{6}{N}O^2)$.

Azotoluole, siehe unter Nitrotoluolen.

p-Azotoluol siehe auch bei p-Toluidin, Oxydationsproducte.

Toluolsulfosäuren. Dass das *Toluol-m-sulfochlorid* Beckurts [5]), wie C. Fahlberg [6]) behauptet, ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung ist, wird von R. Otto [7]) bestätigt, welcher sich dabei gegen den Vorwurf von Claesson und Wallin [8]) verwahrt, die

1) Ch. Z. 1880, 473; Monit. scient. [3] 10, 846.
2) Ann. Ch. 158, 341.
3) Berl. Ber. 8, 218.
4) Berl. Ber. 18, 242; Bull. soc. chim. 34, 328.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 332.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 344.
7) Berl. Ber. 18, 1292.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 345.

Bildung einer isomeren Sulfosäure neben der Parasäure aus C^7H^8 + $ClSO^3H$ übersehen zu haben.

Die *α-Toluoldisulfosäure* von Blomstrand [1]) besitzt, wie Peter Claesson und Henrik Berg [2]) nachweisen, die Constitution $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{SO^3H})(\overset{4}{SO^3H})$, ist also *o-p*-Toluoldisulfosäure. Denn sie wird sowohl aus p- als aus o-Toluolmonosulfosäure durch Sulfuriren erhalten, wobei unter wechselnden Bedingungen jedesmal nur diese eine Disulfosäure sich bildete. Der Nachweis der Identität wird durch die Chloride (Schmp. 53°) und Amide (Schmp. 185°) geführt.

Zu demselben Resultat gelangt C. Fahlberg [3]), welcher dabei zeigt, dass die Blomstrand'sche β-Toluoldisulfosäure bei beiden Operationen nicht entsteht, wenn die Reactionstemperatur 150° nicht überschreitet. Die Constitution der α-Säure folgt weiter daraus, 1) dass das α-Toluoldisulfamid bei der Oxydation ein Sulfimid [4]) gibt, also die CH^3- und eine SO^3H-Gruppe zu einander in Orthostellung stehen; 2) dass die Oxydationsproducte alle schliesslich Resorcin liefern. Für das *Chlorid* der α-Säure findet Vf. den Schmp. 52°, für das *Sulfamid* den Schmp. 186—187°. Für letzteres muss man die Einwirkung von NH^3 auf ersteres durch Wärme unterstützen, oder starkes alkoholisches NH^3 anwenden. Es ist äusserst löslich im Ueberschuss des NH^3.

Beim Schmelzen von *α-Toluoldisulfosäure* mit KOH entstehen Salicylsäure, p-Oxybenzoësäure, wenig 1, 2, 4-Dioxybenzoësäure, 1, 2, 4-Isorcin (?) und Resorcin. C. Fahlberg [5]).

Bromtoluolsulfosäuren vgl. Amidotoluolsulfosäuren.

Amidotoluolsulfosäuren. (R. H. C. Nevile und A. Winther [6])). Beim Erhitzen von o- oder p-Toluidin mit H^2SO^4, 1 Mol. : 1 Mol., auf 200—230° unter starkem Umrühren bis zum völligen Hartwerden des Products qantitativ darstellbar. (Wendet man das neutrale schwefelsaure o-Toluidin an, so destillirt die Hälfte der Base über, oder es entsteht ein rother Farbstoff. Neutrales p-Toluidin- oder Naphtylaminsulfat setzen sich beim Erhitzen nicht um oder werden völlig verkohlt).

Die *o-Amidotoluolsulfosäure*, welche so ohne Isomeres entsteht, hat die Constitution $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{NH^2})(\overset{5}{SO^3H})$, wie aus den angestellten Versuchen (auf welche verwiesen werden muss) hervorgeht.

1) Berl. Ber. **4**, 717.
2) Berl. Ber. **13**, 1171.
3) Amer. Ch. J. **2**, 181.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 370, Anm.
5) Amer. Ch. J. **2**, 181.
6) Berl. Ber. **13**, 1940; Ch. Soc. J. 1880, 625.

Farblose feine Nadeln, in Alkohol unlöslich, in kaltem H^2O schwer, in heissem leichter löslich. K-Salz: + H^2O, glänzende Tafeln und Prismen. Na-Salz: + $4H^2O$, Tafeln. Ba-Salz: + $7H^2O$, Tafeln und Prismen. Ag-Salz: wasserfreie Prismen. Pb-Salz: flache lange Krystalle. Brom (1:1 Mol.) erzeugt *ohne* Bildung eines Niederschlags *Monobromamidotoluolsulfosäure*, $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{NH^2})(\overset{5}{SO^3H})\overset{3}{Br}$ (farblose in Alkohol schwer lösliche Prismen, Salze krystallisiren gut), deren Lösung mit weiterem Bromwasser einen flockigen Niederschlag vom *Dibromtoluidin*, $C^6H^2(\overset{1}{CH^2})(\overset{2}{NH^2})\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$ giebt (lange Nadeln, Schmp. 45—46°, identisch mit den oben besprochenen aus HCl-o-Toluidin und Brom erhaltenen Dibromtoluidin); nebenher bildet sich keine Dibromamidosulfosäure. — Durch N^2O^3 etc. entsteht *m-Brom-m-toluolsulfosäure* (Chlorid schmilzt bei 52°, Amid bei 138—139°). — [Mithin ist die Säure *verschieden* von Limpricht und Pagel's [1]) und Limpricht und Gerver's [2]) *o-Toluidinsulfosäure* (aus äthylschwefelsaurem o-Toluidin, und o-Toluidin und rauchender SO^4H^2)]. — N^2O^3 liefert mit der o-Amidotoluolsulfosäure schöne *Diazotoluolsulfosäure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{N{=}N\text{-}})(\text{-}\overset{5}{SO^3})$, in weissen verfilzten Nadeln; diese: *Bromtoluolsulfosäure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})\overset{2}{Br}(\overset{5}{SO^3H})$ (sehr leicht lösliche Blättchen; Ba-Salz mit 0 und mit 2½ Mol. H^2O, nicht leicht löslich), deren *Chlorid* bei 55,6—56,6° schmilzt und mit NH^3 in das *Amid* vom Schmp. 146,3—147,2° übergeht. Die obige Diazotoluolsulfosäure giebt mit Alkohol unter Druck *m-Toluolsulfosäure*, $C^6H^4(\overset{1}{CH^3})(\overset{5}{SO^3H})$ (Chlorid flüssig, Amid schmilzt bei 106,5—107,5°); mit H^2O gekocht *o-Kresolsulfosäure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{2}{OH})(\overset{5}{SO^3H})$ (im Vacuum erstarrend, zerfliessliche Nadeln; gibt mit H^2O bei 130—145° o-Kresol und H^2SO^4). Werden die Diazotoluol- oder Kresolsulfosäuren mit verdünnter NO^3H erhitzt, so geben sie glatt *Dinitro-o-Kresol*, $C^6H^2(CH^3)(OH)(NO^2)^2$, Schmp. 85,8°, wahrscheinlich 1, 2, 3, 5, welches auch aus m-Brom-o-Diazotoluol-m-sulfosäure und NO^3H entsteht.

Die reine *p-Amidotoluolsulfosäure*, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{NH^2})\overset{3}{SO^3H}$, (Nadeln oder Prismen ohne oder mit Krystallwasser, in H^2O weit weniger löslich als die o-Säure) enthält die Sulfogruppe wie obige o-Säure in Metastellung zum Methyl, weil ihre Diazoverbindung

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 272. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 362.

dieselbe m-Toluolsulfosäure [Amid 106,5—107,5°] giebt. Die aus derselben Diazoverbindung dargestellte *p-Brom-m-Toluolsulfosäure* lieferte ein Chlorid vom Schmp. 61—62°, ein Amid vom Schmp. 151,5—152,3° [61°, 147° nach Pechmann [1]), 151,5° nach Hübner und Retschy [2])].

Diese Säure ist schon von H. v. Pechmann [1]) jedoch etwas abweichend beschrieben worden. — 1 Mol. Brom erzeugt neben *Monobrom-p-amidotoluolsulfosäure* (leicht löslich) *Dibromtoluidin* $C^6H^2(\overset{1}{CH^3})\overset{4}{NH^2}\overset{3}{Br}\overset{5}{Br}$ (Schmp. 73°, s. o.), welches durch 2 Mol. Brom vollständig gebildet wird. Die Bromamidosäure $(+N^2O^3+C^2H^6O)$ liefert die *m-Bromtoluol-m-sulfosäure*, welche auch aus der o-Amidotoluolsulfosäure entsteht (s. o.). — Erhitzen mit H^2O auf 175—180° spaltet die p-Amidotoluolsulfosäure in p-Toluidin + H^2SO^4. — Die Diazosäure giebt mit H^2O die *p-Kresolsulfosäure*; beide liefern mit erw. verd. NO^3H *Dinitro-p-Kresol* (Schmp. 79—80°), wohl $C^6H^2(\overset{1}{CH^3}(\overset{4}{OH})(\overset{3}{NO^2})(\overset{5}{NO^2})$.

Brom-amidotoluolsulfosäuren, vgl. Amidotoluolsulfosäuren.

Diazotoluolsulfosäuren und *Brom-diazotoluolsulfosäuren*, vgl. Amidotoluolsulfosäuren.

o-Azo-p-toluol-disulfosäure, $C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{SO^3H})_\overset{2}{N}=\overset{2}{N}_C^6H^3(\overset{1}{CH^3})(\overset{4}{SO^3H})$, von A. T. Neale [3]) aus o-Nitro-p-toluolsulfosäure, analog den Azobenzolsulfosäuren (siehe diese) dargestellt. Zolllange glänzende, rosenrothe Prismen, + 7½ H^2O; luftbeständig, bei 180° verkohlend, in H^2O und Alkohol leicht löslich. K-Salz + 2½ H^2O: rothe Prismen; Ba-Salz + $4H^2O$: ebenfalls sehr schwer in H^2O löslich; Ca-Salz + $5H^2O$, ziemlich leicht löslich; Pb-Salz + $4H^2O$, schwer löslich; *Chlorid*, + $2C^6H^6$ aus Benzol, Schmp. 220°; Amid: rothes, bei 300° schmelzendes Pulver. — Mit $SnCl^2$ entsteht *o-Hydrazo-p-totuol-disulfosäure*, + 2½ H^2O, weisses, schwer lösliches Krystallpulver, leicht wieder zurückgehend. K-Salz ohne H^2O; Ba-Salz + 5, Ca-Salz + 3½, Pb-Salz + 2½ H^2O, leicht löslich. Kein Chlorid. Bei längerem Behandeln mit Zn und KOH (auch der Azo-Säure) entsteht die zugehörige: *o-Amido-p-toluolsulfosäure* Haydcks [4]).

p-Azo-o-toluol-disulfosäure, auch + 7½ H^2O, braune, schlecht

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 364, 365.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 267.
3) Ann. Ch. **208**, 73.
4) Ann. Ch. **172**, 205; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 361.

ausgebildete Rhomboëder, die sehr leicht in H^2O und Alkohol löslich sind, bei 100° in Krystallwasser schmelzen und wieder trocken bei 190° verkohlen. K-Salz + $3H^2O$: hellgelb; Ba-Salz + H^2O: ebenfalls schwer lösliche Nadeln. Ca-Salz + $3H^2O$ leicht, Pb-Salz + $2H^2O$ leicht lösliche Krystalle. Chlorid: aus Benzol tiefroth, benzolfrei, Schmp. 194°; Amid gelb, Schmp. 270°. Eine Hydrazoverbindung wurde durch Reduction *nicht*, wohl aber die *p-Amido-o-toluolsulfosäure* Jenssen's [1]) erhalten.

Verhalten des **Benzylsulfonsauren** Kalis gegen schmelzendes KOH: R. Otto und Gäbler [2]).

Benzylsulfochlorid, $C^6H^5_CH^2_SO^2Cl$ (R. Otto und R. Lüders [3])). Weisse oder gelblichweisse, seideglänzende, häufig zu Rosetten vereinigte Nadeln oder zugespitzte Säulen, Schmp. 92 bis 93°, in warmem Benzol und Aether leicht löslich. Wird erst durch siedendes Wasser zersetzt, aber unter gleichzeitiger Bildung von SO^2 und eines Kohlenwasserstoffs (?). — *Benzylsulfamid:* Seideglänzende, bei 102° schmelzende Nadeln. — Verhalten des Chlorids zu Toluol + Al^2Cl^6: vgl. Abhandlung. — Mit Wasser und Zinkstaub, dann Na^2CO^3, gibt das Chlorid *benzylsulfinsaures Natron*, $C^6H^5_CH^2_SO^2Na$, allerdings mit mässiger Ausbeute, die auch durch Arbeiten in alkoholischer Lösung, oder Anwendung von Natriumamalgam (wobei SO^2 auftritt [4])) nicht vermehrt wird. Das Salz ist in H^2O leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol fast völlig in seideglänzenden Blättchen. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung ein dickes Oel während SO^2 entweicht. Alkalien und deren Carbonate wirken ähnlich.

Dinitrokresole. Ein *drittes Dinitrokresol* ist von E. Nölting und von Salis [5]) durch Behandeln der Diazoverbindung des o-Toluidins mit Salpetersäure erhalten worden: gelbe, bei 86° schmelzende Nadeln; Salze gelb, krystallisiren gut. Während es von den zwei Dinitrokresolen von Martius und Wichelhaus (Schmp. 84 und 130°) verschieden ist, ist es identisch mit einem von Piccard im »substitut de safran« (wesentlich Dinitrokresol von 84° Schmp.) in geringer Menge beobachteten Product.

Dinitro-o- und -p-Kresol, vgl. Amidotoluolsulfosäuren.

o- und p-Kresolsulfosäuren, vgl. Amidotoluolsulfosäuren.

Kresolsulfosäure-azo-benzol, $C^6H^5\text{-N=N-}C^6H^2(CH^3)(OH)(SO^3H)$.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 364.
2) Berl. Ber. 13, 1288.
3) Berl. Ber. 13, 1283.
4) Vgl. Ann. Ch. 147, 164.
5) Monit. scient. [3] 10, 846; Ch. Z. 1880, 472.

Aus Theerkresol. Lange braune, metallisch glänzende Nadeln, in Alkohol löslich, gelb färbend (James H. Stebbins [1])).

Orcin liefert beim Erhitzen mit Königswasser einen *Farbstoff* $C^{21}H^{17}ClN^{2}O^{6}$, ein Chlorsubstitutionsproduct des von Liebermann aus Orcin + $N^{2}O^{3}$ dargestellten Farbstoffs $C^{21}H^{18}N^{2}O^{6}$. — Dunkelgrün glänzende, amorphe Masse, in Alkalien etc. mit dunkelkirschrother Farbe löslich (S. Reymann [2])).

Orcin besitzt nach J. Stenhouse und Ch. E. Groves [3]) wahrscheinlich folgende Constitution: $C^{6}H^{3}\begin{cases} CH^{3} & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (5) \end{cases}$.

Sie schliessen das aus folgenden Betrachtungen: das *Trichlororcin*, $C^{6}(CH^{3})Cl^{3}\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (3) \end{cases}$ wird durch oxydirende Agentien in Dichlorhydroxytoluchinon, $C^{6}(CH^{3})Cl^{2}\begin{cases} OH & (3) \\ O & (1) \\ O & (4) \end{cases}$ (siehe unten) übergeführt. Wird die Parastellung der Chinone zugegeben, so folgt daraus, dass die CH^{3}-Gruppe zu (1) oder (3) nicht in p-Stellung sich befindet. Will man nicht annehmen, dass bei der Chlorirung des Orcins ein Chloratom in m-Stellung zu einer OH-Gruppe trete (was bei der Chlorirung und Nitrirung der Phenole nicht geschieht), so bleibt diese m-Stellung allein für den CH^{3}-Rest übrig. Zu Gunsten der obigen Ansicht spricht ferner: 1) dass Orcin ein Dinitrosoproduct bildet (weil zwei H zu zwei OH-Gruppen in p-Stellung frei sind und die NO-Gruppe zur OH-Gruppe in p-Stellung tritt [4])); 2) die Bildung von Trinitroorcin und Trinitroresorcin; 3) dass Betorcin (siehe unten) nur ein Mononitrosoderivat liefert.

Trichlororcin. Brom und Wasser erzeugen farblose Krystalle von $C^{6}(CH^{3})Cl^{3}(OBr)^{2}$, die beim Erhitzen Brom abgeben. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt, liefert es *Dichlor(hydr)oxytoluchinon*, $C^{6}(CH^{3})Cl^{2}(OH)(O^{2})$, indem ein Cl gegen OH ausgetauscht und zwei in 1.4 Stellung befindliche (OH)Reste zur Chinongruppe oxydirt werden. Beim Vermischen der Lösungen tritt tiefe Purpurfarbe ein, und nach Concentration (oder NaCl-Zusatz) scheiden sich lange, tief purpurfarbene Nadeln des Alkaliderivats aus. Das *Chinon selbst* scheidet sich aus seinen wässrigen

1) Berl. Ber. **18**, 715.
2) Berl. Ber. **18**, 809.
3) Berl. Ber. **18**, 1305.
4) Aber in diesem Dinitrosokörper, $C^{6}H\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OH)}\overset{4}{(NO)}\overset{6}{(NO)}(CH^{3})$ steht doch eben so wohl jede NO-Gruppe in *o-Stellung* zu einer OH-Gruppe! (Ref.).

Lösungen in tiefgelben Schuppen mit brillantem Reflex aus; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in H^2O, wenig in CS^2 (hieraus umzukrystallisiren). Schmp. 157°; aus Benzol orangerothe Prismen, zu einem gelben Pulver zerfallend. Brom und H^2O geben ein krystallinisches Product. Beim Erhitzen mit schwefliger Säure entsteht das entsprechende Hydrochinon: *Dichlortrioxytoluol*, $C^6(CH^3)Cl^2(OH)^3$, aus Benzin in farblosen Prismen. Das zugehörende *Chinhydron* bildet tief purpurbraune Krystalle. — Auch entsprechende *Brom*derivate sind erhalten worden. Vgl. »Orcin« (J. Stenhouse und Ch. E. Groves [1])).

KOHLENWASSERSTOFFE C^8H^{10} UND DERIVATE.

o-Xylol, Trennung von seinen Isomeren: Wroblewsky [2]). Nichts Thatsächliches.

Nitroxylole. Das feste Nitroxylol liefert nach Wroblewsky [3]) bei der Oxydation *Nitroisophtalsäure*, bei der Reduction ein *Xylidin*, das beim Nitriren *zwei Nitroxylidine* gibt; das eine derselben kann in $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{N}O^2)$, das andere in $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(\overset{2}{N}O^2)(\overset{3}{C}H^3)$ umgewandelt werden. Das benachbarte Nitroxylol gibt bei der Reduction benachbartes Xylidin, welches mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert.

Nitro-m-xylol [4]), $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{N}O^2)$. Von W. Harmsen [5]) durch Nitriren *reinen* m-Xylols [aus der α-Sulfosäure] erhalten. Bei —20° nicht erstarrende, hellgelbe Flüssigkeit, welche bei 243 bis 244° (corr.) siedet. Seine Constitution folgt aus dem Entstehen von 1, 3, 4 *Xylenol* durch Reduction und Diazotirung. Ein Isomeres scheint nicht gebildet. Bei 70° mit stark rauchender H^2SO^4 behandelt, entsteht eine einzige *Nitro-m-xylolsufosäure*, $C^6H^2(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{N}O^2)(\overset{6}{S}O^3H)$, aus sehr concentrirter Lösung, sehr schwierig schön, hingegen aus verdünnter NO^3H in wasserfreien, langen farblosen Nadeln vom Schmp. 122° krystallisirend. Wird durch überschüssiges NO^3H aus den Salzlösungen ausgefällt. — Ca-Salz, $+ 6 H^2O$: schöne glasglänzende, sich kreuzende, gelbliche Prismen. In 16 Th. H^2O bei 18,5° löslich. Verwittert an trockener Luft

1) Berl. Ber. **18**, 1305.
2) Bull. soc. chim. **33**, 538.
3) Bull. soc. chim. **34**, 332; Berl. Ber. **18**, 2397.
4) Vgl. Beilstein, Ann, **144**, 272.
5) Berl. Ber. **18**, 1558.

und verliert über CaO 4 Mol. H^2O. — Mg-Salz, + 9 H^2O: schwer lösliche, achteckige Tafeln. — Na-Salz, + H^2O: glänzende Nadeln.

Dieselbe Säure *entsteht auch*, wie sorgfältige Vergleiche zeigten, durch Nitrirung der krystallisirten α-m-Xylolsulfosäure. Daraus folgt die oben gegebene Constitutionsformel und ein Beweis rückwärts auf die Constitution des α-m-Xylenols (siehe Abhandlung).

Das β-*Nitroäthylbenzol* ist die *Ortho*-Verbindung. Siehe o-Nitrophenol.

Xylidine, vgl. Nitroxylole.

Das *Xylidin* des Handels, Sdp. 215—218°, scheint wesentlich aus *Amido-m-xylol* zu bestehen (R. Nietzki [1])).

Xylidinferrocyanat, $H^4FeCy^6 + 4\,C^8H^9NH^2$. Weisser Niederschlag, ähnlich der Toluidinverbindung. J. L. Eisenberg [2]).

Paraxylendiamin. $C^6H^2(CH^3)^2(NH^2)^2$. R. Nietzki [3]). Entsteht neben Xylidin bei der Reduction des Amidoazoxylols (siehe dies) mit Zn und HCl und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 150°, die wenig in kaltem, leicht in heissem H^2O und C^2H^6O, schwieriger in Benzol und Aether löslich sind. Die Salze sind wenig charakteristisch; das Chlorhydrat: $C^8H^{12}N^2$ 2 HCl wird durch concentrirte HCl aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Platinsalz nicht gut charakterisirt. Oxydationsmittel führen in Xylochinon (siehe dies) über; daher stehen die NH^2-Reste in Parastellung; Muttersubstanz ist das m-Xylol.

Amidoazoxylol, $C^6H^3(CH^3)^2\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^2(CH^3)^2NH^2$, von R. Nietzky [4]) aus dem Xylidin des Handels (Amido-m-xylol) erhalten, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Es schmilzt bei 115° und bildet dunkel orangegelbe, blauschillernde Blättchen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die dunkelgelben Lösungen färben sich durch Säureüberschuss karmoisinroth. HCl-Salz: rothe, schwach blauschillernde Nadeln, durch reines Wasser zerlegt, in HCl-haltigem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. — Platinsalz: blauschillernde Nadeln von normaler Zusammensetzung. Die Amidogruppe steht zur Azogruppe in Parastellung (vgl. Paraxylendiamin).

Xylidinsulfosäure entsteht nach Nevile und Winther [5]) leicht beim Erhitzen des sauren Sulfats des Xylidins auf etwa 200°.

α-m-Xylenol, vgl. Nitro-m-xylolsulfosäure.

---

1) Berl. Ber. **18**, 471.
2) Ann. Ch. **205**, 265; Berl. Ber. **18**, 2420.
3) Berl. Ber. **18**, 470.
4) Berl. Ber. **18**, 470.
5) Berl. Ber. **18**, 1940.

p-Xylenolmethyläther [1]) $C^6H^3(CH^3)^2(OCH^3)$ gibt beim Kochen mit verdünnter NO^3H (1:$4H^2O$) ein schwer trennbares Säuregemisch in welchem sich *Oxymethylnitrotoluylsäure*, $C^6H^2(CH^3)(COOH)(OCH^3)NO^2$, Schmp. 172—174° [nach Paterno und Canzoneri [2]) 173—175°], und eine *Oxymethyltoluylsäure*, $C^6H^3(CH^3)(COOH)(OCH^3)$, Schmp. 156° [von Rossler und Gerichten [3])] nachweisen lassen (F. Canzoneri [4])).

o-Aethylphenol (W. Suida und S. Plohn [5])). Das aus rohem Nitroäthylbenzol dargestellte Gemisch von α- (gleich para-) und β-Amidoäthylbenzol gibt beim Diazotiren und nachheriger Destillation mit Wasserdämpfen wesentlich ein bei 210,78° (corr.) siedendes Aethylphenol neben etwas bei 215° siedendem *Nitroäthylphenol*. Das Aethylphenol ist eine schwach gelbgefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich an Licht und Luft bräunt und auch bei —18° C. flüssig bleibt. Mit Fe^2Cl^6: schmutzig grünblaue Färbung. Gibt mit NH^3, K, Na, Ba, Ca, Pb, Ag leicht (durch CO^2) zersetzbare Salze. Ba-Salz: + $2H^2O$, weisse Blättchen. Concentrirte H^2SO^4 liefert eine in zerfliesslichen Nadeln krystallisirende Monosulfosäure, deren Ba-Salz kein H^2O enthält; ammoniakalische $AgNO^3$-Lösung wird von dessen Lösung beim Erwärmen reducirt. — Brom substituirt 2 H, eins im Kern, eins in der Seitenkette, so dass das ölförmige Product bei der Destillation bei 265° siedendes *Bromoxystyrol* $C^6H^3Br(OH)(C^2H^3)$ liefert, eine ölige, farblose Flüssigkeit von angenehmem styrolartigen Geruch, die sich in kalter, concentrirter H^2SO^4 nicht, in heisser nur wenig löst. Bariumsalz: + $6H^2O$, farblose Blättchen; Ag-Verbindung: hellgelber Niederschlag. — Concentrirte NO^3H erzeugt ein sehr explosives Nitroproduct, wohl *Dinitroäthylphenol*. — Mit KOH entsteht Salicylsäure, daher liegt eine *o*-Verbindung vor. — Das o-Aethylphenol leitet sich von dem β-(-o-)Nitroäthylbenzol Beilstein und Kuhlberg's [6]) ab, und ist identisch mit dem von Ciamician [7]) aus dem Ammoniakgummiharz gewonnenen, für welches der Sdp. 220° angegeben wird.

Hydroxylochinon, $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, aus Xylochinon (siehe dies) von R. Nietzki [8]) durch anhaltendes Erwärmen mit wässriger SO^2 dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 328.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 359.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 358.
4) Gaz. chim. it. **10**, 516; Berl. Ber. **13**, 2420.
5) Wien. Monatsh. **1**, 175; Berl. Ber. **13**, 1871; Wien. Anz. 1880, 40.
6) Ann. Ch. **156**, 211.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 565.
8) Berl. Ber. **13**, 472.

Blättchen vom Schmp. 212°. Ein entsprechendes Chinhydron existirt nicht. Oxydationsmittel führen zum Chinon zurück.

Xylochinon, $C^6H^2(CH^3)^2O^2$ entsteht nach R. Nietzki [1]) durch Oxydation von Paraxylendiamin (siehe dies) oder von Xylidin mit Chromsäure, aber weniger glatt als die anderen Chinone. Aus heissem Wasser umkrystallisirt in welchem es weniger löslich als letztere ist, schmilzt es bei 125° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in goldgelben Nadeln. Es ist sehr ähnlich dem gewöhnlichen Chinon. Concentrirte HCl bildet wahrscheinlich *Monochlorhydroxylochinon*. Es ist vielleicht identisch mit *Metaphloron*.

Ueber **Betorcin** (β-Orcin), $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, und einige seiner Derivate: J. Stenhouse und Ch. E. Groves [2]) (von Vfn. Betorcinol genannt). Die gut ausgesuchte Usnea barbata wurde mit 20 Thln. H^2O 16 Stunden lang aufgeweicht und mit dünner Kalkmilch (aus 1/10 Th. CaO) ausgezogen (nachher noch mehrfach mit kleineren Mengen Kalkmilch extrahirt). Die Extracte wurden mit HCl gefällt, der Niederschlag unter sorgsamem Luftabschluss 3—4 Stunden mit 1 Th. CaO und 40 Th. H^2O gekocht (dabei entsteht unlöslicher, basisch usninsaurer Kalk, während die Barbatinsäure, s. u., in CO^2 und Betorcin zerfällt). Die Lösung wurde durch ein Vacuumfilter in die berechnete Menge verdünnter HCl filtrirt, mit Essigsäure stark angesäuert und filtrirt, auf 1/8 eingedampft, vom — noch zu extrahirenden — Theer abgegossen und weiter verdampft, das rohe auskrystallisisirte Betorcin aus 50 Th. heissem Benzol, dann mehrfach aus H^2O umkrystallisirt.

Die Darstellung gibt 0,1 % Ausbeute vom Gewicht der Flechte (grössere Mengen Usninsäure). Das Betorcin gibt mit Hypochloriten eine charakteristische, hellkarmoisinrothe Färbung (Orcin purpurroth).

Dichlorbetorcinchlor [3]) [»*Tetrachlorbetorcinol*« von Vfn. genannt] $C^6(CH^3)^2Cl^2(OCl)^2$. Durch Chlorhydrat, zu welchem die Betorcinlösung zugegeben wird, so lange Entfärbung stattfindet; weniger gut durch $KClO^3$ + HCl. Ausbeute 160—165 % vom Betorcin. Aus kochenden Petroläther (16 Th.) in grossen weissen, prismatischen Krystallen erhalten. Schmp. 109°. In H^2O nicht, in C^6H^6 und

1) Berl. Ber. **18**, 470.

2) Ann. Ch. **203**, 285; Ch. Soc. J. 1880, 395; Ber. Ber. **18**, 1305, 1748. In Richter's Lehrbuch ist für diese Substanz die Constitution $C^6H^3(CH^3)(OH)(OCH^3)$ gegeben (pag. 596, 2. Auflage).

3) Nach der Benedict'schen Bezeichnung, Jahresb. f. r. Ch. 1879, 310.

Aether leicht löslich. — Kochende 15procentige HJ-Säure (+ P) reducirt leicht zu *Dichlorbetorcin*, $C^6(CH^3)^2Cl^2(OH)^2$. Lange farblose, bei 142° schmelzende Nadeln. — *Dibrombetorcinbrom* [»*Tetrabrombetorcinol*«] $C^6(CH^3)^2Br^2(OBr)^2$. Durch überschüssiges Brom in H^2O, besser in feuchtem CS^2; Ausbeute 320 % vom Betorcin. Auch aus Bromwasser und der folgenden Verbindung leicht sehr rein zu erhalten. Grosse farblose Prismen, Schmp. 101°, in CS^2, Aether, C^6H^6 leicht, Petroleum weniger löslich. — Kalte 12 %ige HJ bildet (nicht glatt) — *Dibrombetorcin*, $C^6(CH^3)^2Br^2(OH)^2$, das durch kochendes, concentrirtes HJ sogar wieder Betorcin liefert. Aus letzterem besser durch Br in trockenem CS^2. Lange Nadeln, Schmp. 155°, in CS^2 und Petroläther löslich. Unter Abschluss von H^2O bildet bei analoger Behandlung das Orcin Tribromorcin. — *Jodbetorcin*, $C^6HJ(CH^3)^2(OH)^2$. Aus Betorcin, Jod und PbO in ätherischer Lösung. Aus Petroläther krystallisirend, schmilzt es bei 93°. — *Nitrosobetorcin*, $C^6H(NO)(CH^3)^2(OH)^2$. Aus Nitrosylsulfat und Betorcin in wässriger Lösung. Orangerother Niederschlag, aus Eisessig rothe Prismen, wenig löslich in Petroläther und CS^2, mehr in heissem Benzol und H^2O, leicht in Aether und sehr leicht in Eisessig. — Dass keine Dinitroso-Verbindung entsteht, wie bei Resorcin und Orcin, deutet nach Vfn. auf die *Constitution* $\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OH)}\overset{2}{(CH^3)}\overset{4}{(CH^3)}$ oder 1, 3, 4, 5 für das Betorcin. — Eine *Nitro*verbindung konnte weder direct noch durch Oxydation der Nitrosoverbindung erhalten werden. — Die das Betorcin liefernde *Säure*, welche sich neben Usninsäure in der Flechte findet und in dem durch HCl erzeugten Niederschlag des Kalkextracts derselben enthalten ist, ist von letzterer Säure durch Benzol und Aether getrennt worden. Sie wird als *Barbatinsäure* bezeichnet und besitzt die Zusammensetzung $C^{19}H^{20}O^7$, steht also zum Betorcin in derselben Beziehung wie die Evernsäure $C^{17}H^{16}O^7$ zum Orcin, ist also vielleicht Dimethylevernsäure. Nadeln oder Blättchen (auch Prismen), bei 186° schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sich in Betorcin und CO^2 zersetzend. Vf. bezweifeln die Identität mit der Hesse'schen Usnetinsäure, $C^9H^{10}O^3$ [1]), der sie in manchen Eigenschaften gleicht.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 523.

KOHLENWASSERSTOFFE C^9H^{12} UND DERIVATE.

Mesitylen. Trotz früherer Angaben, dass beim stärkeren Erhitzen von Mesitylen mit Schwefelsäure vollkommene Verkohlung eintrete, haben L. Barth und J. Herzig [1]) eine *Mesitylendisulfosäure*, $C^6H(CH^3)^3(SO^3H)^2$, dargestellt, indem sie 1 Th. Mesitylen in 10 Th. rauchendem SO^4H^2 lösten, 2—3 Tage auf 30—40° erwärmten und dem Gemisch alle 10 Stunden successive 3—4 Th. P^2O^5 zufügten (bei 100° vollkommene Verkohlung). Man stellt erst das Pb-Salz dar, entfernt durch Alkohol etwaiges (sich lösendes) monosulfosaure Salz, löst den Rückstand in H^2O, fällt mit H^2S, verjagt den Ueberschuss, neutralisirt mit K^2CO^3 und krystallisirt das beim Eindampfen erhaltene Kaliumsalz aus 80—90-procentigem Alkohol. Es bildet sehr schöne Nadeln von der Formel $C^6H(CH^3)^3(SO^3K)^2 + 2H^2O$. Durch Zusatz der erforderlichen Menge H^2SO^4, Eindampfen, Ausziehen mit Alkohol, Darstellung und Zersetzung des Bleisalzes erhält man die *freie Säure* in Nadeln, die sich an der Luft etwas röthen und sehr leicht zerfliessen. Natriumsalz: + $^1/_2$ H^2O, weisse, glanzlose Nadeln. Cu-Salz: sehr löslich, krystallinisch schlecht. Ba-Salz: + $3H^2O$, kleine zugespitzte Nadeln, zersetzt sich schon gegen 115° unter Bräunung. — Schmelzendes KOH gibt quantitativ Fittig's *Oxymesitylensäure*, ebenso NaOH bei mässiger Temperatur. Bei Destillation mit KCN entsteht im Wesentlichen unreines Mesitylen neben Blausäure und sehr wenig Nadeln, vielleicht des gewünschten Cyanids. Schmelzen mit HCO^2Na gibt nur äusserst geringe Mengen einer Säure, bei der trockenen Destillation des K-Salzes wird fast quantitativ Mesitylen regenerirt. Brom liefert *Dibrommesitylen* neben sehr wenig Tribrommesitylen. Eine *Trisulfosäure* konnte in analoger Weise nicht erhalten werden. Einwirkung von H^2SO^4 auf *Tribrommesitylen*, vgl. Abhandlung.

Die Constitution des **Cumols** als *Isopropylbenzol*, $C^6H^5\text{-}CH\langle^{CH^3}_{CH^3}$ ist von Ad. Liebmann [2]) durch synthetische Darstellung desselben aus Benzalchlorid und Zinkmethyl weiter erwiesen worden. Die Reaction tritt bei sechsfacher Verdünnung des Chlorids mit Aether nach 12—15stündigem Kochen ein. Das gewonnene Cumol siedete bei 152,5°—153° (Th. ganz in Dampf) und besass bei 17,5° das spec. Gew. 0,86576. Das Bariumsalz der daraus gewonnenen Cumol-

1) Wien. Monatsh. **1**, 807; Wien. Anz. 1880, 215.
2) Berl. Ber. **13**, 45.

sulfosäure ist identisch mit dem aus gewöhnlichem Cumol dargestellten.

Cumidin, ein neues, Schmp. 88—89°, aus Amidocuminsäure, siehe bei Cumophenol. Das technische *Cumidin*, wie es zur Bereitung der als »Ponceaux« bezeichneten Azofarbstoffe dient, wird durch hohes Erhitzen von Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck dargestellt. Als Nebenproducte entstehen dabei höher methylirte Basen und Kohlenwasserstoffe, besonders Hexamethylbenzol (siehe dies). A. W. Hofmann [1]).

p-Aethylmethylphenol, $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(C^2\overset{4}{H}^5)(OH)$ wurde von G. Mazzara [2]) durch Schmelzen des p-aethylmethylbenzolsulfosauren Kalis mit KOH dargestellt. Bei 215° [3]) siedende, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich langsam röthlich färbt. In H^2O kaum löslich, die Lösung wird durch Fe^2Cl^6 blau gefärbt.

Cumophenole. P. Spica [4]) hat das von ihm beschriebene neue *Ortho*cumophenol (flüssig) reiner dargestellt und den Sdp. zu 213 bis 215° bestimmt (frühere Angabe 218,5° [5])). Es bleibt auch in einer Kältemischung noch flüssig und erstarrt nicht durch ein Krystallfragment des festen (p-)Cumophenols (Schmp. 61° [6])). Sowohl es als das feste (p-)Cumophenol wurden mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung in die zugehörigen *Cumophenolglycolsäuren*, $C^9H^{11}O^2_CH^2_COOH$, verwandelt (nach Giacosa und Fritsche [7])).

Die *Para*-Säure (aus dem festen Cumophenol) schmilzt bei 81° und bildet schöne seideglänzende centimeterlange Nadeln; das Bariumsalz, lange Prismen oder Blättchen, enthält 2 Mol. H^2O, ebenso das Bleisalz, das in kaltem H^2O sich wenig lösl. Das wasserfreie Ag-Salz bildet weisse mikroskopische Nadeln. Die *Ortho*-Säure (aus dem flüssigen Cumophenol) hingegen ist ein unkrystallisirbarer Syrup; das Ba-Salz krystallisirt gut, ist in H^2O relativ wenig löslich und enthält anscheinend 3 Mol. H^2O [8]). Die Hg-, Au-, Pt-Niederschläge sind amorph, die der *Para*säure krystallinisch.

Ein *drittes Cumophenol* (das dritte mögliche) wurde von M. Fileti [9]) durch Diazotirung von Cumidin aus Nitrocuminsäure [aus

1) Berl. Ber. **13**, 1729.
2) Gaz. chim. it. **10**, 256.
3) Im Referat Berl. Ber. **13**, 1872 steht irrthümlich 150°.
4) Gaz. chim. it. **10**, 246; Berl. Ber. **13**, 1872 (hier sind die o- und p-Verbindung verwechselt worden).
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 353.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 266.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1779, 383.
8) Aus dem Wassergehalt berechnet.
9) Gaz. chim. it. **10**, 279; Berl. Ber. **13**, 1871.

letzteren scheint übrigens noch ein zweites Cumidin, Schmp. 88 bis 89°, zu entstehen] erhalten. Farblose bei 213,5—214,5° (corr.) bei 753,3 mm. siedende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung erstarrt zu bei 8—10° schmelzenden Krystallen. Der Methyläther siedet bei 198—199° (corr.) bei 751 mm.

KOHLENWASSERSTOFFE $C^{10}H^{14}$ UND DERIVATE.

Tetramethylbenzol, flüssiges, bildet sich — ausser aus Campher und $ZnCl^2$ — in sehr geringer Menge auch aus dem Terpentinöl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre. Es wurde durch Bildung des charakteristischen *Bibromids*, $C^{10}H^{12}Br^2$, nachgewiesen. Letzteres bildet weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die in kaltem Alkohol sehr wenig, mehr in kochendem löslich sind. Schmp. 199—201°. Erstarrungspunkt 198°. J. de Montgolfier [1]..

Cymol. Nachweis in Terpenen durch das Spectroskop, siehe bei Terpenen.

Ueber die *Umwandlung* des *Terpentinöls* in *Cymol* berichtet M. Bruère [2]. Statt Terpentinöl tropfenweise in ein siedendes Gemisch von $H^2SO^4 + 2\,H^2O$ fliessen zu lassen und das gebildete Cymol nach dem Waschen und Trocknen durch Destillation und Schütteln mit kalter Schwefelsäure zu reinigen (wobei ein Theil des Terpentinöls durch die H^2SO^4 zerstört wird), führt M. B. das Terpentinöl glatt in Cymol über, indem er es mit Aethylsulfat (1:1 Mol.) 10—15 Stunden auf 120° erhitzt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $C^{10}H^{16} + (C^2H^5)^2SO^4 = C^{10}H^{14} + H^2O + SO^2 + (C^2H^5)^2O$ [3]. Erhitzt man die Mischung 100 Stunden im Wasserbad, so scheint eine leicht zersetzliche Verbindung, vielleicht $C^{10}H^{16} + SO^4(C^2H^5)^2$ [4] zu entstehen.

Isomere Cymole. Für die dem *Cymol* [p-Normalpropylmethylbenzol] und *Isocymol* [p-Isopropylmethylbenzol] isomeren seither unbekannten *Ortho-* und *Meta*-Verbindungen schlägt Ad. Claus [5] die Bezeichnungen *o-* und *m-Cymol,* sowie *o-* und *m-Isocymol* vor. Zwei dieser Verbindungen sind nunmehr dargestellt worden.

o-Cymol (Ad. Claus und H. Hansen [5]). Aus reinem o-Bromtoluol (nicht o-Chlortoluol), Propylbromid und Natrium in ätherischer Lösung. Man muss bis zum Anfang der Reaction er-

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 145; Berl. Ber. **18**, 821.
2) Compt. rend. **90**, 1428; Berl. Ber. **13**, 1750.
3) Im Original ist $C^{10}H^{14}$ fortgelassen.
4) Im Original steht $C^{10}H^{16}$, $SO^4(C^2H^5)$.
5) Berl. Ber. **13**, 896.

wärmen, dann auf 8—10° kühlen. Bei stärkerer Kühlung entsteht viel Dipropyl, bei höherer Temperatur mehr o-Ditolyl neben jenem. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, die bei 181—182° (uncorr.) siedet und normale Dampfdichte besitzt. — Mit SO^4H^2 entstehen *zwei* Sulfosäuren, $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)(SO^3H)$, die besonders durch ihre Ba-Salze unterschieden sind. Die α-Säure entsteht vorwiegend bei Zimmertemperatur und geht durch Erhitzen in die β-Säure über; beide Säuren sind in H^2O sehr leicht löslich und daraus noch nicht krystallisirt erhalten.

α-o-Cymolsulfosäure. Barytsalz: in Wasser *ziemlich schwer* löslich und daraus in glänzenden sternförmig vereinigten Blättchen mit 1 Mol. H^2O krystallisirend. — Cu-Salz: grüne feine, leicht lösliche Nadeln, mit 4 Mol. Krystallwasser, welches sie ohne zu schmelzen unter Dunkelgrün-Färbung im Luftbad verlieren. K-Salz: + $^1/_2$ H^2O, glänzende, zu Gruppen vereinigte, rhombische Krystalle.

β-o-Cymolsulfosäure. Bis jetzt wurden keine krystallisirten Salze erhalten. Das *Barytsalz* ist in H^2O *sehr leicht* löslich und bildet eine zähe leimartig gelatinirende Masse. Das Cu-Salz wurde auch analysirt. Das syrupförmig bleibende *Chlorid* besitzt intensiven, an Hollunderblüthen erinnernden Geruch und gibt mit NH^3 das aus Aether in glänzenden Täfelchen, aus Wasser in feinen zerbrechlichen Nädelchen krystallisirende *β-o-Cymolsulfamid.*

m-Cymol (Ad. Claus und Th. Stüsser [1])). Analog dem o-Cymol, aber unter guter Kühlung auf 0° zu gewinnen. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruch. Sdp. 176—177,5°. Spec. Gew. bei 16° 0,863. Dampfdichte entspricht der Formel. — Es bildet ebenfalls zwei durch ihre Barytsalze zu trennende Sulfosäuren, von welchen die α-Säure in vorwiegender Menge erhalten wurde.

α-m-Cymolsulfosäure. Das *Barytsalz* ist in kaltem und heissem Wasser gleich *schwerlöslich.* 0,42 Grm. in 100 Grm. Lösung bei 17°: Kleine Blättchen, mit 1 Mol. Krystallwasser. Cu-Salz: + 4 H^2O, grüne Tafeln, wird beim Entwässern weiss. Pb-Salz: + 3 H^2O, kleine, undeutliche Krystalle. Ca-Salz: + 2 H^2O, kleine, prismatische Kryställchen. K-Salz: leicht löslich, sternförmig gruppirte Nadeln oder Säulen, wasserfrei. *Chlorid:* bei 175° schmelzende Nadeln, schwierig zu erhalten; Amid scheint nicht zu krystallisiren.

β-m-Cymolsulfosäure. Das *Barytsalz* ist neunmal *leichter* lös-

1) Berl. Ber. 13, 896.

lich als das α-Salz, 3,70 Grm. in 100 Grm. Lösung bei 16°; es bildet Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. — Ueber die Bedingungen der Entstehung der beiden Säuren und ihre Umwandlung liegen noch keine Thatsachen vor.

Auch das *gewöhnliche p-Cymol* liefert, entgegen den seitherigen Angaben, nach Ad. Claus und C. Cratz [1]) beim Sulfuriren stets *zwei Monosulfosäuren;* die *α-p-Cymolsulfosäure* — es ist das die seither bekannte — und die *β-p-Cymolsulfosäure,* die ein bedeutend *leichter lösliches Barytsalz* besitzt und bei der Einwirkung der H^2SO^4 bei niederer Temperatur in geringerer, bei höherer Temperatur in grösserer Menge gebildet wird.

Die *Entdeckung* dieser β-p-Cymolsulfosäure wird von P. Spica [2]) für sich und Paternò reclamirt; indess, wie A. Claus [3]) behauptet, mit Unrecht. Bezüglich dessen muss auf die betreffenden Abhandlungen verwiesen werden.

Ein weiteres neues Cymol, *m-Isocymol*, hat W. Kelbe [4]) in dem nach Behandeln des rohen Harzöls mit Natronlauge resultirenden Kohlenwasserstoffgemisch aufgefunden und durch fractionirte Destillation daraus abgeschieden. Es bildet 2 Sulfosäuren (siehe unten) und wird aus der α-Säure durch Erhitzen mit HCl auf 200° wieder abgeschieden. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, dem des gewöhnlichen Cymols ähnlichen Geruch, Sdp. 173—175°. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Isophtalsäure. Die Verschiedenheit von den p-Cymolen tritt besonders bei dem Sulfamid hervor. — A. Ziegler und W. Kelbe [5]) haben denselben Kohlenwasserstoff synthetisch durch Erhitzen von Toluol [500 gr] mit Isopropyljodid [100 gr] und Al^2Cl^6 [20 + 10 + 10 gr] dargestellt. Es resultirten davon 30 gr, neben eben so viel höheren Kohlenwasserstoffen. Sdp. 171—175°. Die Identität mit dem Harzölcymol wurde durch Darstellung der beiden Sulfosäure-Bariumsalze und des α-Amids bewiesen. Chromsäuremischung oxydirte bei 8—10-tägigem Kochen zu Isophtalsäure. Nach Gustavsons [6]) und Kekulé und Schröffer's [7]) Versuchen ist die Constitution des dargestellten Kohlenwasserstoffs — m-Isocymol — nicht zweifelhaft. Vgl. auch H. E. Armstrong und W. A. Tilden [8]). — *α-m-Isocymolsulfosäure.* Das m-Isocymol löst sich leicht und vollständig

1) Berl. Ber. **18**, 896.
2) Gaz. ch. it. **10**, 254; Berl. Ber. **18**, 1871; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 379; Gaz ch. it. **9**, 397; 433; **4**, 113.
3) Berl. Ber. **18**, 2044.
4) Berl. Ber. **18**, 1157.
5) Berl. Ber. **18**, 1399.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 278.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 123.
8) Berl. Ber. **18**, 1548.

in concentrirtem H^2SO^4. Das *Barytsalz*, mit 1 Mol. H^2O krystallisirend, ist unlöslich in Alkohol, *sehr schwer* löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser. Schöne glänzende Blättchen. PCl^5 wirkt leicht ein. — *α-m-Isocymolsulfamid* krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 73°. — *β-m-Isocymolsulfosäure.* Das Barytsalz ist in der Mutterlauge des α-Salzes enthalten, enthält ebenfalls 1 Mol. H^2O, ist aber in Wasser *und Alkohol sehr leicht* löslich und so von α-Salz leicht zu trennen. Kleine Blättchen. PCl^5 wirkt leicht unter Erhitzung ein. — *β-m-Isocymolsulfamid.* Grosse naphtalinähnliche Blätter vom Schmp. 106—108°. — Auf rohes *Bromcymol* ($C^{10}H^{13}Br + C^{10}H^{12}Br^2$) wirkt Na lebhaft ein; es resultirt neben viel Kohle und Spuren von Benzol regenerirtes Cymol.

Das *Bibromtetramethylbenzol* (aus dem flüssigen $C^6H^2(CH^3)^4$) wird in analoger Weise unter partieller Regeneration des Kohlenwasserstoffs zersetzt, übrigens schwieriger angegriffen. Die Tribrom-Verbindung verhält sich entsprechend. J. de Montgolfier[1]. Vgl. Vf.'s Versuche bez. der Chlorhydrate des Terpentinöls.

Bibromcymol, $C^6H^2Br^2\overset{1}{(CH^3)}\overset{4}{(C^3H^7)}$ ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 272° (uncorr.) und dem spec. Gew. 1,596, die bei 14° nicht erstarrt (Ad. Claus und C. Wimmel[2]). Es ist gegen verdünntes NO^3H, Chromsäuregemisch, $KMnO^4$, viel beständiger als Cymol und scheint bei längerem Kochen dadurch ganz verbrannt zu werden. Eine Lösung von CrO^3 in Eisessig, welche auch einen beträchtlichen Theil zerstört, erzeugt bei vorsichtig geleiteter Oxydation eine aus verdünnter Essigsäure in schönen glänzenden Nadeln krystallisirende *Säure* $C^{10}H^{10}Br^2O^2$ (Bibrom-p-propylbenzoësäure oder Bibrom-p-toluolpropionsäure), die bei 152—153° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Durch längeres Oxydiren erfolgt Zersetzung. — Auch Salpetersäure (1 Thl. NO^3H und 1½ Thl. H^2O) bildet durch 20stündiges Kochen diese Säure, ausserdem (vielleicht Bibrom-p-toluylsäure und) *Bibromterephtalsäure* (siehe diese).

B. Rayman und K. Preis[3]) haben ihre Untersuchung[4]) über die Einwirkung von *Jod* auf *aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten* fortgesetzt. Wie Terpentinöl so gibt auch das *Cymol* beim Erhitzen mit (½ Thl.) Jod auf 250° während 12 Stunden

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 145; Berl. Ber. **18**, 821.
2) Berl. Ber. **18**, 902.
3) Berl. Ber. **18**, 344.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 459.

ein complexes Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Hydrüren; wenn auch nur wenige sicher nachgewiesen wurden, so sind, resp. erscheinen, doch gebildet: brennbare Gase, (CH^3J?), Hydrüre von Toluol, Xylol?, *m- und p-Xylol* (nachgewiesen durch Bildung von Trinitroxylol, und Oxydation zu m- und p-Phtalsäure), *Mesitylen* und *Pseudocumol* (deren Sulfamide dargestellt wurden), vielleicht deren *Hydrüre* (Propyldimethylbenzol?), $C^{12}H^{16}$ oder $C^{12}H^{18}$?, $C^{13}H^{18}$ oder $C^{13}H^{20}$ und noch *höhere* Kohlenwasserstoffe. Vermuthlich geht das Terpentinöl mit Jod zunächst in Cymol über, welches sich dann wie oben weiter umsetzt. — *Amylbenzol* liefert unter analogen Umständen neben brennbaren Gasen C^6H^6, C^7H^8, C^8H^{10}, $C^{10}H^{14}$ oder $C^{11}H^{16}$; *Campher* wiederum die bei der Zersetzung des Cymols beobachteten Kohlenwasserstoffe; auch er bildet also wohl zunächst Cymol.

Derivate des **Thymols** *und* **Carvacrols** (Paternò und Canzoneri [1])). Das aus Nitrosothymol nach Schiff [2]) gewonnene Nitrothymol, Schmp. 138—139°, wird methylirt und der erhaltene *Nitrothymolmethyläther* (flüssig, roth, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar) mit verdünntem NO^3H ($1:5\ H^2O$) 5 Tage lang gekocht. Es resultirt die schon beschriebene *Oxymethylnitrotoluylsäure* [3]), Schmp. 175°. — Der aus Carvacrol (Camphothymol) in analoger Weise gewonnene *Nitrocamphothymolmethyläther* gibt bei demselben Oxydationsverfahren fast ausschliesslich bei 145 bis 146° schmelzende, gelbliche Krystalle von *Nitrooxymethylpropylbenzoësäure*, $C^6H^2(NO^2)(OCH^3)(C^3H^7)(COOH)$, deren Barytsalz, schöne schwachgelbe Prismen, 2½ Mol. H^2O enthält. Es wird dies verschiedene Verhalten der beiden isomeren Phenole vielleicht durch verschiedene relative Stellung der NO^2-Gruppe verursacht. — Das durch Bromiren des Thymolmethyläthers erhaltene Product, wohl *Monobromthymoläther*, Sdp. 260—270° [263—265°] $C^6H^2Br(CH^3)(C^3H^7)(OCH^3)$, gibt bei der Oxydation ein complexes Säuregemisch, aus welchem *Dibromoxymethyltoluylsäure*, Schmp. 193—194°, (aus Benzol in farblosen Nadeln erhalten) gewonnen werden konnte. Vf. glauben, letztere rühre her von einem Product etwa folgender Art: $C^6H^2Br(OCH^3)(CH^3)(C^3H^6Br)$, dessen in der Seitenkette befindliches Brom bei der Oxydation der letzteren frei werde und im Kern weiter substituire (?).

---

1) Gaz. chim. it. **10**, 233; Berl. Ber. **13**, 1872.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 290.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 359.

KOHLENWASSERSTOFFE $C^{12}H^{18}$ UND DERIVATE.

Hexamethylbenzol, $C^6(CH^3)^6$. C. Friedel und J. M. Crafts[1]) haben das schon von E. Ador und A. Rilliet[2]) dargestellte Hexamethylbenzol näher untersucht. Zur Darstellung erwärmen sie Toluol mit $^1/_{10}$ Gewicht Al^2Cl^6 gemischt im Wasserbad auf 80° und leiten käufliches Chlormethyl unter einem Ueberdruck von 100 bis 150 mm Quecksilber ein. Man sättigt durch mehrtägiges Einleiten giesst in Wasser und trennt durch fractionirte Destillation, wobei man neben den niedrigen Methylbenzolen *Durol* (Schmp. 110°, Sdp. 190° etwa), *Pentamethylbenzol* (Schmp. 50°, Sdp. gegen 225°) und *Hexamethylbenzol* (Schmp. 164°, siehe unten, Sdp. 264°) erhält. Weniger bequem gelangt man durch fractionirte Krystallisation zum Ziel; auch die Behandlung mit concentrirter H^2SO^4 ist wenig rathsam, da schon das Pentamethylbenzol sehr schwer sulfurirt wird und unlösliche Schwefelverbindungen entstehen. Die *Oxydation* mit verdünnter NO^3H, oder concentrirter NO^3H, oder NO^3H + $KMnO^4$ gibt keine glatten Resultate, obgleich ein wenig Mellithsäure entsteht; lässt man aber fein gepulvertes Hexamethylbenzol einige Monate kalt mit $KMnO^4$-Lösung stehen, entfärbt durch Alkohol, filtrirt und dampft zur Trockne ein, so resultirt das Kaliumsalz der *Mellithsäure*, die sich durch sorgfältigen Vergleich als mit der bekannten Mellithsäure identisch erweist.

Hexamethylbenzol, $C^6(CH^3)^6$ ist von A. W. Hofmann[3]) unter den Nebenproducten bei der technischen Darstellung des *Cumidins* (siehe dies) aufgefunden worden. Abgeplattete streifige Prismen, die bei 163° schmelzen und bei 253° constant sieden. Identisch mit dem von A. W. H. früher[4]) erhaltenen (welches auch bei 163°, nicht 136°, wie früher irrthümlich angegeben, schmilzt), auch wohl mit dem von Ador und Rilliet[5]) aus methylirten Benzolen, CH^3Cl und Al^2Cl^6 dargestellten Hexamethylbenzol, welches nach Letzteren gegen 150° schmelzen, bei 260° sieden soll. — Oxydationsmittel wirken nur langsam ein; überschüssiges Brom bildet bei 100° das *hexabromirte Hexamethylbenzol*, $C^{12}H^{12}Br^6$, eine in Alkohol fast unlösliche, aus Toluol krystallisirende und bei 227° schmelzende Verbindung.

---

1) Compt. rend. **91**, 257.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 333.
3) Berl. Ber. **18**, 1729.
4) Berl. Ber. **5**, 721.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 333.

Das aus Aethylen, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellte bei 214—218° siedende **Triäthylbenzol** liefert bei der Oxydation mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 vor der völligen Oxydation eine Säure $C^{10}H^8O^6$ gleich $C^6H^3(CO^2H)^2(CH^2_COOH)$ (siehe diese), bei längerem Kochen *Trimesinsäure* (siehe diese). Es besteht daher zum grössten Theil aus der 1, 3, 5-Verbindung. C. Friedel und M. Balsohn [1]).

AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE C^nH^{2n}.

Durch neunmalige Fractionirung des *kaukasischen Petroleums* mit dem Glinsky'schen Dephlegmator erhielten F. Beilstein und A. Kurbatow [2]) noch keine constant siedenden Fractionen. Die einzelnen Fractionen zeigten jedoch ein viel *höheres* specifisches Gewicht als die amerikanischen Petrolkohlenwasserstoffe, z. B. Fraction 95—100° spec. Gew. 0,748 (Heptan Fraction 95—100° spec. Gew. 0,699 bei 16°). Sie enthalten, wie Schütteln mit rauchender H^2SO^4 zeigte, keine Spur aromatischer Kohlenwasserstoffe, und zeigen eine der Formel C^nH^{2n} entsprechende Zusammensetzung. Sie sind *keine Olefine*, denn Brom addirt sich nicht, sondern substituirt beim Erwärmen; dagegen sind sie identisch mit den *aromatischen Hydrokohlenwasserstoffen* Wredens [3]) (z. B. C^7H^{14}, spec. Gew. 0,772 bei 0°, Sdp. 97°). Wie letztere können sie nicht in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt werden, aber die Fraction 115 bis 120° gibt wie das C^8H^{16} Wreden's zum Theil *Trinitro-m-xylol.* Rauchende Schwefelsäure zerstört sie total beim Erwärmen; concentrirte NO^3H, auch $NO^3H + H^2SO^4$ oxydiren total; NO^3H von 1,38 liefert $C^2H^4O^2$, Bernsteinsäure und ölige nicht flüchtige Säuren, sowie eine bei 210—215° siedende Flüssigkeit $C^6H^{11}NO^2$ (!).

Auch das *amerikanische Petroleum* enthält, wie F. B. und A. K. [4]) weiter nachzuweisen gelungen ist, solche Kohlenwasserstoffe; ein bei 95—100° siedendes Heptan, spec. Gew. 0,7192 bei 15,5°, mit 4 Thln. roher NO^3H von 1,38 erhitzt, gibt vollkommen reines, von NO^3H nicht weiter veränderbares Heptan, von 98,5 bis 99,5° spec. Gew. 0,6967 bei 19°, *und* eine bei 193—197° siedende Verbindung $C^7H^{15}NO^2$, spec. Gew. 0,9369 bei 19°, anscheinend durch concentrirte warme Kalilauge und durch $SnCl^2$ nicht angreifbar. — Die Fraction 115—120° des Ligroïns liefert wie das kaukasische Oel etwas Trinitro-m-xylol.

---

1) Bull. soc. chim. 34, 635.
2) Berl. Ber. 13, 1818.
3) Siehe Jahresb. f. r. Ch. 1877, 350.
4) Berl. Ber. 13, 2028.

Ob auch das *Heptan* C^7H^{14}, das Destillationsproduct des Colophoniums (siehe dies), hierhin gehört bleibt abzuwarten [1]).

Obige Angaben werden von P. Schützenberger und N. Jonine [2]) bestätigt. Sie schlagen für die Kohlenwasserstoffe den Namen »*Paraffene*« vor. In dunkler Rothgluth geben sie Producte, die Brom addiren und mit H^2SO^4 verharzen; auch Chlor (+ J) gibt — im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirbare — Verbindungen, welche schon in der Kälte durch alkoholisches KOH oder $KC^2H^3O^2$ zu Humussubstanzen zersetzt werden.

ALKOHOLE DER AROMATISCHEN REIHE.

Die Einwirkung von Natrium auf **Isobuttersäurebenzylester** (aus Kaliumisobutyrat und C^7H^7Cl; flüssig, Sdp. 228°) liefert als primäre Producte isobuttersaures Natrium und *Benzylisobuttersäurebenzylester*, $\frac{(CH^3)^2}{C^6H^5_CH^2}\!>\!C_COO_CH^2_C^6H^5$ (flüssig, Sdp. 200—210° bei 40 Mm. und 280—285° bei gewöhnlichem Druck; spec. Gew. 1,0285 bei 18° gegen Wasser von 17,5°) und als secundäre Producte neben ersterem in der Reactionsmasse vorhanden, durch Einwirkung von Natrium auf Benzylisobuttersäurebenzylester entstanden: Toluol, isobuttersaures und benzoësaures Natrium und ein hochsiedendes Oel $C^{14}H^{16}O$ (Sdp. 350—355°) von noch nicht aufgeklärter Constitution. Versuche aus dem Benzylisobuttersäurebenzylester die Benzylisobuttersäure abzuscheiden schlugen fehl, da der Ester beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser nur sehr langsam zersetzt wird und zwar unter Bildung von Isobuttersäure und Benzoësäure. Rascher wird der Ester durch Natronkalk bei ca. 200° zersetzt; aber auch hier entstehen nur Toluol, Isobuttersäure und Benzoësäure, weder Benzylalkohol noch Benzylisobuttersäure liessen sich unter den Zersetzungsprodukten nachweisen. Um die Natur des eben erwähnten hochsiedenden Oels festzustellen wurde dasselbe mit Chromsäuremischung erhitzt, hiebei jedoch in sehr geringem Grade verändert. Als Oxydationsproduct wurde etwas Benzoësäure aufgefunden (W. R. Hodgkinson [3])).

p-Chlorbenzylverbindungen. C. L. Jackson und A. W. Field [4]).

---

1) Vgl. Berl. Ber. **18**, 2000.

2) Compt. rend. **91**, 823; vgl. Berl. Ber. **18**, 2428.

3) Ann. Ch. **201**, 166.

4) Americ. Ch. J. **2**, 85; Berl. Ber. **18**, 1217.

ferner C. L. J. und J. F. White[1]) haben aus reinem p-Chlorbenzylchlorid (siehe dies) eine Anzahl von p-Chlorbenzylverbindungen dargestellt und ihre Eigenschaften mit den früher angegebenen verglichen. In folgender Tabelle sind die wichtigeren Ergebnisse zusammengestellt:

	wirklicher Schmelzp.	früher angegebener Schmp.	von den Autoren
p-Chlorbenzylchlorid	29°	flüssig	Beilstein und Geitner[2])
p-Chlorbenzylbromid	48½°	—	(neu)
p-Chlorbenzylalkohol	70½°	66°	Beilstein u. Kuhlberg[3])
p-Chlorbenzylcyanid	29° (?)	flüssig	Neuhof[4])
p-Chloralphatoluylsäure	103½—104°	{60° / 68°	Neuhof / Radziszewsky[5])
p-Chlorbenzylsulfocyanat	17°	—	(neu)
p-Chlorbenzylamin	flüssig	flüssig	Berlin[6]).
» » Chlorid	239—241°	197°	»
» » Bromid	225—230°	—	(neu)
» » Carbonat	114—115°	—	(neu)
Di-p-Chlorbenzylamin	29°	flüssig	Berlin
» » Chlorid	288°	288—289°	»
» » Bromid	280—290°	283—290°	»
Tri-p-Chlorbenzyl-Amin	78½	88—89°	»
» » Chlorid	(196°) ?	170—175°	»
—	—	—	—
p-Chlorbenzylsulfochlorid	85½°	—	(neu)
p-Chlorbenzylsulfid	42°	Oel	Pauly[7])
p-Chlorbenzylsulfon	165°	167°	Vogt und Henninger[8])
p-Chlorbenzylsulfhydrat	19°	77—78; 84—85°	Beilstein[9]; Neuhof[10])
p-Chlorbenzyldisulfid	59°	84—85° (?)	(wohl neu)
p-Chlorbenzyldisulfdioxyd	120°	—	(neu)
p-Chlorbenzyläthyläther	Oel	Oel	Naquet[11]); Neuhof.

Das *Di-p-chlorbenzylamin* war von Berlin in »4 isomeren Formen« erhalten worden, deren Salze sich durch ihre Schmelzpunkte unterschieden. Nur die α-Form entsteht aus reinem p-Chlorbenzylchlorid; die β-, γ-, δ-Verbindungen sind offenbar Gemische von p- und o-Verbindungen. Das *Chlorid* der *tertiären Base* konnte nicht mit Sicherheit rein erhalten werden und wich von

1) Americ. Ch. J. **2**, 158; Berl. Ber. **18**, 1218.
2) Zeitschr. f. Chemie 1866, 307; 17.
3) Ann. Ch. **147**, 339.
4) Ann. Ch. **147**, 347.
5) Berl. Ber. **2**, 207.
6) Ann. Ch. **151**, 137.
7) Ann. Ch. **167**, 187.
8) Ann. Ch. **165**, 372.
9) Ann. Ch. **116**, 336.
10) Ann. Ch. **147**, 339.
11) Ann. Ch. Suppl. **2**, 249.

der Beschreibung Berlins ab; Platinsalz normal, wie auch das der Monobase.

Die p-Chlorbenzylsulfosäure, welche schon von Böhler [1]) und Vogt und Henninger [2]) untersucht wurde, ist jetzt von C. L. J. und J. F. Wh. rein (aus p-Chlorbenzylchlorid) dargestellt worden. Dabei wurde indess das von V. und H. sogen. Sulfon nicht als Nebenproduct beobachtet, sondern ständig eine bei 55° schmelzende schwefelfreie Substanz (unreiner p-Chlorbenzylalkohol?). — Die freie Säure konnte selbst durch Eindunsten ihrer Lösung im Vacuum nicht rein dargestellt werden; bei 108° schmelzende gelbliche Krystalle, quadratische Plättchen, zeigten bereits Kennzeichen begonnener Zersetzung in HCl und C^6H^5CHO etc.

Das Natriumsalz, flache Krystalle, in Alkohol wenig löslich, enthält kein Krystallwasser; Krystallmessung von F. A. Gooch; das Kaliumsalz auch nicht (nach B. und V. und H. 1 H^2O); das Bariumsalz 2 H^2O (nicht H^2O), das Calciumsalz krystallisirt mit 7 H^2O, von welchen 5 H^2O im Vacum, 2 erst bei 160° entweichen; das Kupfersalz mit 2, das Bleisalz mit 1 H^2O; zwei basische Bleisalze besitzen die Zusammensetzung: $(C^6H^4ClCH^2SO^3)^2Pb^3O^2$ und $(C^6H^4ClCH^2SO^3)Pb(OH) + H^2O$.

Das sogen. p-Chlorbenzyldisulfid (Schmp. 84°) von B. und von N. scheint kein solches gewesen zu sein.

o-Brombenzylalkohol aus o-Brombenzylbromid auf mehrfache Weise von C. Loring Jackson und J. Fleming White [3]) dargestellt, bildet etwas flache weisse, bei 80° schmelzende, bis 5 Cm. lange Nadeln, destillirt leicht mit Wasserdämpfen, ist in heissem H^2O oder Ligroin mässig löslich, aus letzterem bequem krystallisirbar. Gibt mit $KMnO^4$ o-Brombenzoësäure (Schmp. 147—148°). Mono-o-Brombenzylamin: Farbloses Oel, leicht ins bei 95° schmelzende Carbonat übergehend; Chlorid, weisse strahlige Nadeln, schmilzt bei 208°. Pt-Salz normal. Di-o-Brombenzylamin: rhombische bei 36° schmelzende Krystalle; Chlorid schmilzt bei 166°. Tri-o-Brombenzylamin; kleine diamantglänzende Prismen vom Schmp. 121½ bis 122°, in Alkohol fast unlöslich. Platinsalz kleinkrystallinisch. Das Chlorid scheint leicht zu dissociiren.

p-Jodbenzylalkohol aus dem Essigester durch Erhitzen mit wässrigem NH^3 auf 160°, oder aus p-Jodbenzylbromid durch sieben-

---

1) Ann. Ch. **154**, 56; Ztschr. f. Ch. 1868, 440.

2) Ann. Ch. **165**, 372.

3) Americ. Ch. J. **2**, 315; Berl. Ber. **13**, 1218.

stündiges Kochen mit H^2O am Rückflusskühler von C. L. Jackson und C. F. Mabery [1]) dargestellt, krystallisirt aus CS^2 oder Alkohol in kleinen seideglänzenden Prismen, aus H^2O in Nadeln, riecht angenehm, wirkt nicht auf die Augen, schmilzt bei 71³/₄⁰. Der *p-Jodbenzylessigäther* liess sich nicht rein darstellen; das *Sulfocyanat* krystallisirt aus Alkohol in langen Tafeln (oft Zwillingen); riecht schwach, aber unangenehm, schmilzt bei 40¹/₄⁰, ist in kaltem Alkohol wenig löslich. Das *Mono-p-Jodbenzylamin* [mit alkoholischem NH^3 bei 120⁰ erhalten] ist ein Oel, dessen Carbonat bei 113⁰, dessen salzsaures Salz bei 240⁰ schmilzt; Platinsalz normal. Das *Di-p-Jodbenzylamin* bildet bei 76⁰ schmelzende weisse Nadeln; salzsaures Salz: dicke weisse Tafeln; Bromid: kurze hochschmelzende Prismen; Pt-Salz: mikroskopische Kryställchen. Das *Tri-p-Jodbenzylamin* krystallisirt in weissen, bei 114¹/₂⁰ schmelzenden Nadeln, ist in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol wenig, in Aether etc. leicht löslich. Ein Chlorid wurde nicht erhalten, wohl aber ein normales Platinsalz in gelben Nadeln.

Tribenzylamin als Nebenproduct bei der Darstellung von Phenylacetonitril, siehe letzteres.

Benzylsulfhydrat, $C^6H^5_CH^2_SH$, wird mittelst Brom nicht (wie C^6H^5SH etc.) in das Disulfid verwandelt. *Dibenzylsulfon*, $(C^6H^5_CH^2)^2SO^2$, entsteht wenn Benzylsulfid durch NO^3H (1, 3 spec. Gew.) zunächst in das Sulfoxyd [Schmp. 133⁰, durch nascirendes H reducirbar], dies (2 Thle.) durch $KMnO^4$ (1 Thl.) in Eisessiglösung oxydirt wird. R. Otto und R. Lüders [2]).

Saligenin soll nach W. H. Greene [3]) entstehen, wenn man Phenol mit CH^2Cl^2 und Alkali im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100⁰ erwärmt. Man soll nach Beendigung der Reaction die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiren und das Saligenin mit Aether ausschütteln.

Unter dem Namen *Salireton* beschreibt P. Giacosa [4]) ein krystallisirendes Derivat des *Saligenins.* Wird Saligenin mit Mannit, Glycerin, Methylal oder Salicylaldehyd einige Zeit lang auf 100⁰ erwärmt, so geht es zum Theil, unter Verlust von Wasser und Wasserstoff in die neue Verbindung, das Salireton, $C^{14}H^{12}O^3$, über, nach der Gleichung: $2C^7H^8O^2 = C^{14}H^{12}O^3 + H^2O + H^2$, während die gleichzeitig vorhandenen Substanzen dem Anscheine nach unverändert bleiben; die Reaction ist jedoch keineswegs glatt, denn die

---

1) Amer. Ch. J. **2**, 250.
2) Berl. Ber. **13**, 1283.
3) Amer. Ch. J. **2**, 19.
4) J. pr. Ch. [2] **21**, 221.

Ausbeute beträgt im günstigsten Falle, wenn man nämlich Glycerin als Erhitzungsflüssigkeit wählt nur 2,5 Procent des angewendeten Saligenins. Die Hauptmenge des Saligenins kann allerdings neben Salireton wieder gewonnen werden. Das Salireton krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättern und Nadeln, Schmp. 121,5°. Wird es längere Zeit auf 135—140° erhitzt, so zersetzt es sich; unter den Zersetzungsproducten befinden sich Saliretin und Salicylaldehyd. Beim längeren Kochen mit Mineralsäuren geht das Salireton in ein Harz über. Die Einwirkung von Halogenen liess keine definirbaren Substanzen gewinnen. Die wässerige Lösung des Saliretons gibt mit Eisenchlorid keine blaue Färbung. Die trockene Substanz färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure schön roth. In Alkalien löst sich das Salireton auf, und wird aus deren Lösung durch Säuren in Nadeln gefällt. Lässt man eine ammoniakalische Lösung des Saliretons verdunsten, so scheiden sich grüne Krystalle aus, die rasch verwittern und zu einem weissen Krystallpulver zerfallen, das aus unverändertem Salireton besteht.

Aethylsaligenin, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\CH^2OH\end{matrix}\right.$, hat K. Bötsch [1]) durch Digestion des Kaliumsalzes des Saligenins mit Aethyljodid bei 100° bereitet. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 265°; erstarrt bei 0° krystallinisch; alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu *Aethylsalicylsäure*. Conc. Salzsäure spaltet beim Erhitzen unter Bildung von Aethylchlorid und Saliretin.

Benzoylcarbinol liefert nach A. Breuer und Th. Zincke [2]) bei der Oxydation durch Kupfervitriol in einer durch Natronlauge alkalisch gemachten Lösung *Mandelsäure* neben wenig Benzoësäure und Benzoylameisensäure. Analog bildet sich bei Einwirkung von Kupfervitriol (2 Mol.) auf eine mit Natronlauge (6 Mol.) versetzte wässerige Lösung von *Acetylcarbinolacetat* (1 Mol.) hauptsächlich *Aethylidenmilchsäure*. Um die Bildung der beiden Alkoholsäuren aus den Ketonalkoholen zu erklären, nehmen Verff. an, die letzteren spalteten sich zuerst in Formaldehyd und Benzaldehyd, resp. Acetaldehyd; Formaldehyd vereinige sich dann wieder mit Benzaldehyd zu Mandelsäurealdehyd, oder mit Acetaldehyd zu Milchsäurealdehyd, welche schliesslich zu den entsprechenden Alkoholsäuren oxydirt werden [3]). Zur *Darstellung von Acetylcarbinolacetat* liessen Verff.

1) Wien. Monatsh. 1880, 1, 621.
2) Berl. Ber. 18, 635.
3) Siehe hinzu auch V. Meyer, Berl. Ber. 18, 2343 Anm.

Monochloraceton langsam in eine heisse Lösung von Kaliumacetat in Alkohol eintropfen; nach Beendigung der Reaction destillirten sie den Alkohol ab und extrahirten den trockenen Rückstand mit Aether. Letzterer hinterliess beim Verdunsten ein braunes Oel, welches zuerst im luftverdünnten Raume destillirt und dann fractionirt wurde. Verff. erhielten so das Acetylcarbinolacetat als farblose, bei 172—172,5° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Das *Acetylcarbinolbenzoat*, $CH^3_CO_CH^2_O_CO_C^6H^5$, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet lange, farblose, dicke Nadeln, Schmp. 23,5 bis 24°; in kaltem Wasser wenig löslich.

AROMATISCHE ALDEHYDE.

In ausführlicher Abhandlung bespricht A. Michael[1]) den Verlauf der Reimer'schen *Aldehydsynthese aus Phenolen und Chloroform*. Er kommt zum Schluss, dass die Anwendung des Chloroforms bei dieser Reaction nicht darauf beruhe, dass sich beim Erhitzen desselben mit Alkalien Ameisensäure und hieraus eventuell Kohlenoxyd bilde, welche dann im Entstehungszustande auf die Phenole einwirke, ähnlich wie die Kohlensäure bei der Kolbe-Lautemann'schen Synthese der Salicylsäure, sondern dass das Chloroform auf Phenole ähnlich einwirke wie auf Benzol, bei der Darstellung von Triphenylmethan, so dass sich primär eine chlorhaltige Verbindung, z. B. aus Phenolkalium die Verbindung $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CHCl^2\end{matrix}\right.$, bilde, die dann durch Alkalien unter Ersatz ihres Chlors durch Sauerstoff in das Natriumsalz des betreffenden Aldehyds umgewandelt werde. Auch die Bildung von p-Oxybenzaldehyd aus p-Oxybenzoësäure, Chloroform und Natronlauge erklärt er durch Annahme der Zwischenproducte $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\COO_CHCl^2\end{matrix}\right.$ und $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\COO_CHO\end{matrix}\right.$, welches Letztere in $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix}\right.$ und HOCHO (Ameisensäure) zerfalle. Ebenso soll sich beim Erwärmen von CCl^4 mit Natronlauge und Phenol nicht primär Kohlensäure bilden, weil sonst die gleichzeitige Bildung von Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure nicht zu verstehen sei.

Auch die sog. »Atomwanderung im Molecül« bei der von Hofmann beschriebenen Zersetzung der Jodide methylirter aromatischer

---

1) Amer. Ch. J. 1, 420.

Ammoniumbasen wird von A. M. besprochen und durch Zersetzung dieser Körper in Jodmethyl und tertiäre Base und weitere Einwirkung des Erstern auf Letztere erklärt.

Prüfung des ätherischen **Bittermandelöls** auf Nitrobenzol. H. Hager [1]). Beruht auf der Unlöslichkeit des Letzteren, Löslichkeit des Ersteren, in 45procentigem Weingeist.

Die Bildung von *o-Nitrobenzaldehyd* beim Nitriren von Benzaldehyd hat Ch. Rudolph [2]) constatirt. Als das rohe Nitrirungsproduct mit Wasserdämpfen destillirt wurde ging ein Oel über, welches in Natriumbisulfit nur theilweise löslich war. Der unlösliche Theil gab bei Oxydation mit Kaliumpermanganat *o-Nitrobenzoësäure* daraus schloss Ch. R., dass derselbe o-Nitrobenzaldehyd sei. Bei Reduction dieser Substanz mit Zinn und Eisessig entstand eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base, welcher nach der Analyse ihres in farblosen Blättchen krystallisirenden Chlorhydrats die Formel C^7H^5N oder $C^6H^4\left\langle{N \atop CH}\right.\geqq$ zukommt. Reducirt man den o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure so erhält man leicht eine Base C^7H^4ClN (Schmp. 82—84°), dessen Chlorhydrat, $C^7H^4ClN\ HCl + H^2O$, in schwach röthlich gefärbten Blättern krystallisirt.

Eine Vorschrift zur Darstellung von *m-Nitrobenzaldehyd* gibt O. Widman [3]). 10 Vol. H^2SO^4, 5 Vol. rauchende NO^3H, 1 Vol. Benzaldehyd werden *nicht über* 15° zusammengebracht. Ausbeute gleich dem Gewicht des verwendeten Benzaldehyds.

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung [4]) beschreibt A. Etard [5]) die Bildung von **Cuminaldehyd** (Sdp. 223°) aus Cymol und CrO^2Cl^2 genauer.

Ueber **Amarin** und **Lophin** berichten Emil Fischer und H. Troschke [6]). Versetzt man eine kalte, schwach essigsaure Lösung des Amarins mit Chromsäure, so bildet sich ein dichter gelber Niederschlag von *dichromsaurem Amarin*, $(C^{21}H^{18}N^2)^2H^2Cr^2O^7$. Dieses Salz wird von alkoholischem Kali langsam in Chromsäure und Amarin gespalten, kocht man es aber einige Zeit mit Eisessig, so bilden sich neben Chromoxyd beträchtliche Mengen von *Lophin*. Behandelt man *Lophin* mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung so wird es glatt zu Benzamid und Dibenzamid oxydirt, nach der Gleichung: $C^{21}H^{16}N^2 + 2O + H^2O = C^6H^5CONH^2 + (C^6H^5CO)^2NH$.

1) Ph. Ztg. Russl. **19**, 372; aus Pharm. Ztg. **25**, 348.
2) Berl. Ber. **13**, 310.
3) Berl. Ber. **13**, 678.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 285.
5) Compt rend. **90**, 534.
6) Berl. Ber. **13**, 706.

(Den *Schmelzpunkt des Dibenzamids* fanden Verff. bei 148°.) Von concentrirter Schwefelsäure wird Lophin zuerst als Sulfat gelöst, beim Erwärmen in eine Disulfosäure verwandelt. Die *Lophindisulfosäure* scheidet sich aus der concentrirten schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Wasser als weisse, flockige Masse ab. Das saure Natriumsalz, $C^{21}H^{14}N^2(SO^3)^2HNa + 2 H^2O$, scheidet sich aus der alkalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Essigsäure in feinen weissen Nadeln ab. Das Salz ist in Wasser und Alkohol schwer, in Alkalien und Ammoniak leicht löslich. Conc. Salzsäure zersetzt die freie Disulfosäure selbst bei 200° nicht, Natriumamalgam dagegen zerlegt sie in alkalischer Lösung leicht unter Rückbildung von Lophin. Brom löst Lophin leicht auf; ein einheitlicher Körper wurde noch nicht erhalten. Das Bromhydrat des Lophins löst sich gleichfalls leicht in Brom auf, nach Verdunsten des überschüssigen Broms und Zusatz von Ligroin scheidet sich ein dickes Oel ab, welches bald zu einer dunkelrothen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung scheint nach der Formel $C^{21}H^{16}N^2Br$ HBr zusammengesetzt zu sein; sie gibt leicht Brom ab. In warmem Alkohol löst sie sich sehr leicht unter Zersetzung mit dunkelrother Farbe auf; aus der Lösung fällen Kalilauge und Wasser einen weissen, bromhaltigen Körper, der aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. Die *Dampfdichte des Lophins*, nach V. Meyer im Stickgas und im Bleibad bestimmt, wurde gleich 9,8 gefunden, was auf die einfache Formel $C^{21}H^{16}N^2$ hinweist. Von Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird *Lophin* selbst bei 220° nicht verändert. Bemerkenswerth ist, dass *Amarin* unter diesen Umständen Wasserstoff verliert und in Lophin übergeht. Auf Grund vorstehend beschriebener Beobachtungen halten es Verff. für ziemlich wahrscheinlich, dass im Lophin drei Phenylgruppen und ein geschlossener Ring von drei C- und zwei N-Atomen enthalten ist, wie es durch das Schema

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{—}C\text{—}N \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\quad C\text{—}C^6H^5 \\ C^6H^5\text{—}C\text{—}N \diagup \end{array}$$

veranschaulicht wird.

Ad. Claus und K. Elbs [1]) haben durch Einwirkung von Methyljodid (1 Mol.), resp. Benzylchlorid (1 Mol.) auf Amarin (1 Mol.) in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur *Amarinmethyljodid*, respectiv *Amarinbenzylchlorid* in Krystallen erhalten. Kochendes Ammoniak zersetzt beide Verbindungen nicht, alkoholische Kalilauge scheidet aus ihnen jedoch leicht das *Methylamarin* (Schmp. 172—174°), resp. *Benzylamarin* ab. Ferner beschreiben

1) Berl. Ber. 18, 1418.

Verff. *Methylamarinmethyljodid* (aus Alkohol in schönen, gut ausgebildeten, glasglänzenden Pyramiden krystallisirend, Schmp. 246°), woraus nicht durch NH^3, wohl aber durch alkoholische Kalilauge *Dimethylamarin* (Schmp. 146°) abgeschieden wird. Das Jodhydrat dieser Base ist *nicht identisch* mit dem Methylamarinmethyljodid. Dimethylamarin reagirt beim anhaltenden Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Alkylhalogeniden. Es werden kurz beschrieben die Reactionsproducte des Benzylchlorids. Kocht man die alkoholische Lösung molekularer Mengen von Amarin und Benzylchlorid, so entstehen salzsaures Amarin und *Benzylamarinbenzylchlorid* (undeutliche Krystalle, fangen schon bei 40° zu erweichen an und sind bei 75° völlig geschmolzen). Kalilauge scheidet aus Letzterem *Dibenzylamarin* (Schmp. 139—140°) ab. Das Chlorhydrat dieser Base ist verschieden vom Benzylamarinbenzylchlorid. Endlich erwähnen Verff. noch das Verhalten des Amarins gegen Oxaläther, woraus sie schliessen, dass Amarin *keine Imidoverbindung* ist [1]).

Eine dem Benzoïn bezüglich Bildung und Eigenschaften ganz analoge Verbindung, das **Furoïn** hat Emil Fischer [2]) aus Furfurol und eine als **Benzfuroïn** bezeichnete Substanz aus Benzaldehyd und Furfurol dargestellt, indem er entweder Furfurol für sich, oder eine Mischung molekularer Mengen Benzaldehyd und Furfurol derselben Einwirkung unterwarf, welche aus Benzaldehyd Benzoïn erzeugt. Ebenso wie aus dem Verhalten des Furfurols gegen Ammoniak erhellt auch aus diesen Reactionen die grosse Aehnlichkeit im chemischen Verhalten des Benzaldehyds und Furfurols. Zur *Darstellung von Furoïn* erhitzt man Furfurol mit verdünntem Alkohol und etwas Cyankalium einige Zeit zum Sieden, lässt erkalten und reinigt die sich nun abscheidende, röthliche Krystallmasse durch successives Waschen mit Wasser und wenig Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol und Weingeist. Das Furoïn, $C^{10}H^8O^4$, schmilzt bei 135°; in heissem Toluol leicht, in Alkohol und Aether schwieriger löslich, daraus in feinen Prismen krystallisirend; in heissem Wasser nicht unbeträchtlich löslich; bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure löst zu intensiv blaugrüner, Natronlauge zu blaugrüner, im durchfallenden Lichte tiefrother Flüssigkeit auf. Zinkstaub und verdünnte Salzsäure greifen das Furoïn rasch an und erzeugen ein aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Reductionsproduct. Acetanhydrid

---

1) Siehe hiezu auch die oben citirte Mittheilung von Fischer und Troschke.

2) Berl. Ber. 13, 1334.

erzeugt den Essigäther, $C^{10}H^{7}O^{4}(C^{2}H^{3}O)$, farblos, Schmp. 75° (nebenbei entsteht ein braungelber, schwierig zu beseitigender Farbstoff). Leitet man Luft durch eine Lösung des Furoïns in möglichst wenig Natronlauge (und etwas Alkohol) so scheidet sich bald ein Oxydationsproduct, das *Furil*, $C^{10}H^{6}O^{4}$, in feinen Nadeln ab; Wasser scheidet aus der Flüssigkeit noch mehr dieser Verbindung ab. Aus heissem Alkohol krystallisirt bildet es prachtvolle, goldgelbe Nadeln, Schmp. 162°. Das Furil ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform; von concentrirter Salzsäure wird es, ebenso wie das Furoïn, leicht zersetzt. In alkoholischer Lösung wird es von Natriumamalgam zunächst in Furoïn verwandelt, dessen Auftreten sich durch die tiefrothe Farbe der alkoholischen Lösung verräth. Concentrirte wässerige Kalilauge (1 : 2) löst das Furil beim Kochen mit braunrother Farbe. Aus der Lösung kann nach Neutralisation durch Schwefelsäure durch Aether eine sehr leicht zersetzliche Säure extrahirt werden, welche höchst wahrscheinlich der Benzilsäure ähnlich ist. Trockenes Brom löst Furil leicht auf; es entsteht ein Additionsproduct der Formel $C^{10}H^{6}O^{4}Br^{8}$; dasselbe ist leicht zersetzlich, verliert schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol einen Theil seines Broms; erhitzt man es über 150°, so färbt es sich rothbraun und schmilzt gegen 185° unter vollständiger Zersetzung; es entweichen Brom und HBr, der Rückstand enthält zwei gut krystallisirende Verbindungen, deren eine die Formel $C^{10}H^{4}Br^{2}O^{4}$ besitzt. Das *Dibromfuril*, $C^{10}H^{4}Br^{2}O^{4}$, bildet goldgelbe Blättchen, welche bei 183 bis 184° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Um *Benzfuroïn* darzustellen kocht man 18 Thle. Furfurol, 20 Thle. Benzaldehyd, 60 Thle. Alkohol und 80 Thle. Wasser mit 4 Thln. Cyankalium etwa 15—20 Minuten lang. Die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisirt und so von gefärbten, harzigen Beimengungen befreit; durch successives Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Benzol und Alkohol beseitigt man kleine Mengen von Benzoïn und Furoïn. Das Benzfuroïn, $C^{12}H^{10}O^{3}$, schmilzt bei 137—139°; es steht bez. seines Verhaltens in der Mitte zwischen Benzoïn und Furoïn. Von Benzoïn unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und sein Verhalten gegen Alkalien, da es sich in alkoholischem Kali zu dunkelrother Flüssigkeit, welche in auffallendem Lichte nur ganz schwach blaugrünen Reflex zeigt, auflöst; von Furoïn unterscheidet es sich durch seine grössere Beständigkeit gegen oxydirende Agentien. E. F. stellt folgende Formeln auf: $C^{4}H^{3}O_CO_CHOH_C^{4}H^{3}O$ (Furoïn);

$C^4H^3O_CO_CO_C^4H^3O$ (Furil) und $C^6H^5_CO_CHOH_C^4H^3O$ oder $C^6H^5_CHOH_CO_C^4H^3O$ (Benzfuroïn).

Durch Erhitzen von aromatischen **Oxyaldehyden** (1 Mol.) mit Acetanhydrid (2 Mol.) stellte Ph. Barbier [1]) die Triacetäther der Ersteren dar. Der *Triacetäther des Salicylaldehyds*, $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^3O}_{CH(OC^2H^3O)^2}$, durch längeres Auswaschen der Reactionsmasse aus Salicylaldehyd und Acetanhydrid mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium rein erhalten, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, Schmp. 100°. Durch Digestion obiger Reactionsmasse mit mässig verdünnter Kalilauge erhielt er den *Diacetäther des Salicylaldehyds*, $C^6H^4\langle{}^{OH}_{CH(OC^2H^3O)^2}$, grosse, farblose Krystalle, Schmp. 104—105°, und durch trockenes Erhitzen derselben neben Acetanhydrid und Essigsäure den *Acetosalicylaldehyd oder Monacetäther des Salicylaldehyds*, $C^6H^4\langle{}^{OC^2H^3O}_{CHO}$, farblose Flüssigkeit, Sdp. 254—256°; verbindet sich leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium. Analog Letzterem wurden dargestellt: *Acet-p-oxybenzaldehyd*, Sdp. 260°, *Acet-o-homosalicylaldehyd*, Sdp. 267° und *Acet-o-homo-p-oxybenzaldehyd*, Sdp. 275°.

Aethyl-p-oxysalicylaldehyd, $C^6H^3(OH)(OC^2H^5)CHO$. Von A. Hantzsch [2]) aus Aethylhydrochinon + NaOH + $CHCl^3$ dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen es leicht flüchtig ist, Darstellung der Natriumbisulfitverbindung (weisse Blättchen) und Zerlegen derselben mit H^2SO^4 gereinigt. — Sehr schöne, kurze dicke, gelbe Prismen mit schiefer Endfläche, die in nicht wässrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Schmp. 51,5°, Sdp. 230°. Geruchlos, scharfer Geschmack. Fe^2Cl^6 färbt die verdünnten Lösungen stark violett; Alkalien geben stark färbende, gut krystallisirende Salze. Ammoniakalische Silberlösung wird — schwierig — unter Silberspiegelbildung reducirt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es p-Oxysalicylsäure (Schmp. 196°). Ausbeute 40 % der Theorie; vielleicht entstehen geringe Mengen einer Isomeren. Die C^2H^5-Gruppe lässt sich durch die Halogenwasserstoffsäuren selbst bei 200° nicht abspalten; HJ verkohlt bei höherer Temperatur. Mehrstündiges Erhitzen mit $(C^2H^3O)^2O$ führt über in *Aceto-aethyl-p-oxysalicylaldehyd*, $C^6H^3(OC^2H^3O)(OC^2H^5)CHO$. Lange spiessige

1) Compt. rend. **90**, 37; Bull. soc. chim. **33**, 52.

2) J. pr. Ch. [2] **22**, 460; Berl. Ber. **13**, 2419.

Nadeln, bei 69° schmelzend, bei 285° unter partieller Zersetzung siedend. Die Acetylgruppe ist wieder abspaltbar. — Die Monäthylverbindung liefert mit KOH, C^2H^5OH und C^2H^5J Diäthyl-p-oxysalicylaldehyd, $C^6H^3(OC^2H^5)^2CHO$. Feine weisse Nädelchen, die bei 60° schmelzen, bei 280—285° sieden. Geruchlos. Geht mit Wasserdämpfen über. Durch Oxydationsmittel lassen sich diese Aldehyde nicht in die Säuren verwandeln. Kochende verdünnte, auch rauchende, Salpetersäure führt die Diäthyl-Verbindung in Mononitrodiäthyl-p-oxysalicylaldehyd über, dünne gelbe, sehr spröde Nadeln, Schmp. 129—130°, nicht unzersetzt flüchtig, in heissem Wasser etwas löslich. Durch Natriumamalgam wird die Monoäthylverbindung zu *Aethyl-p-oxysaligenin*, $C^6H^3(OH)(OC^2H^5)CH^2OH$, reducirt. Schwach bräunliche, grosse Tafeln von rhombischem Querschnitt, die sich *sehr* leicht in eine bräunliche Masse verwandeln. Schmp. 83,5°, bei höherer Temperatur die bräunliche Masse gebend. Nicht mit H^2O-Dämpfen flüchtig, in H^2O etwas löslich. Geschmack intensiv bitter. Verdünnte Säuren verharzen, wohl zu, dem Saliretin analogen, Verbindungen. — Der diäthylirte Aldehyd wird durch Na-Amalgam kaum angegriffen; der Aceto-äthyl-aldehyd liefert damit den obigen Alkohol, merkwürdigerweise wird also schon in der Kälte, die Acetylgruppe abgespalten.

Wird das Kaliumsalz des *o-Homo-p-oxybenzaldehyds* mit der äquivalenten Menge von Acetanhydrid in ätherischer Lösung in Berührung gelassen, so entsteht *Acet-o-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C^6H^3(\overset{4}{C}OH)(\overset{1}{O}C^2H^3O)(\overset{2}{C}H^3)$; Nadeln, Schmp. 39—40° (G. Staats [1]).

C. Scheibler [2]) und E. O. v. Lippmann [3]) besprechen das Vorkommen des **Vanillins** in Rübenrohzucker.

Ueber die physiologischen Wirkungen des *künstlichen Vanillins* (nicht giftig) berichtet Wolff [4]).

AROMATISCHE SÄUREN.

EINBASISCHE SÄUREN.

R. v. Wagner [5]) empfahl die **Benzoësäure** dem Benzoëharze durch Digestion mit 3—4 Thln. starker Essigsäure zu entziehen.

1) Berl. Ber. **18**, 138.
2) Berl. Ber. **18**, 335.
3) Berl. Ber. **18**, 662.
4) Arch. Pharm. [3] **16**, 467; aus Amer. J. of. Pharm. [4] **9**, 584.
5) Ph. Z. Russl. **19**, 18.

Nach Emil Jacobsen [1]) entsteht aus Benzotrichlorid *Benzoësäure* resp. deren Anhydrid, Chlorid oder Aethylester und aus Benzalchlorid *Benzaldehyd*, wenn man diese Chlorverbindungen gleichzeitig mit Zinkchlorid (Antimontrichlorid oder Kupferchlorid) und einer Carbonsäure oder deren Anhydrid oder Aethylester erhitzt. Benzotrichlorid und Eisessig geben Benzoësäure, Acetylchlorid und HCl; verwendet man statt Chlorzink Zinkacetat, so entsteht statt Acetylchlorid und HCl, Acetanhydrid; die Salzsäure bleibt als Chlorzink gebunden, nebenbei wird allerdings auch die Benzoësäure in Form von Benzoëessigsäureanhydrid erhalten. Erwärmt man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Chlorzink und lässt die zur Bildung von Benzoësäure nöthige Menge von Wasser allmählig zufliessen, so ist die Umwandlung von Benzotrichlorid in Benzoësäure ganz glatt. Benzoësäure und Benzotrichlorid, geben Benzoylchlorid und Salzsäure. Benzalchlorid gibt unter analogen Bedingungen Benzaldehyd. Wendet man statt der Carbonsäure deren Aethylester an, so erhält man Benzoësäureäthylester, resp. Benzaldehyd neben Acetylchlorid und C^2H^5Cl nach den Gleichungen:

$$C^6H^5CCl^3 + 2CH^3COOC^2H^5 = C^6H^5COOC^2H^5 + 2CH^3COCl + C^2H^5Cl.$$
$$C^6H^5CHCl^2 + CH^3COOC^2H^5 = C^6H^5COH + CH^3COCl + C^2H^5Cl.$$

Ersetzt man die Carbonsäuren durch Alkohole der Fettreihe, so entstehen Benzoësäureester resp. Benzaldehyd, Alkylchlorid und HCl.

Nach G. Lunge [2]) ist die Umwandlung des Benzotrichlorids in Benzoësäure durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° eine nahezu quantitative. Auch beim Erhitzen in offenem Gefässe ist die Umwandlung fast vollständig.

Mischt man *Benzoylchlorid* mit Titanchlorid, so findet Wärmeentwicklung statt; aus der erkaltenden Mischung scheiden sich prachtvolle, gelbe, bei 65° schmelzende Krystalle der Verbindung $[TiCl^4 + C^7H^5OCl]$ ab. Um die Verbindung gut zu erhalten ist es erforderlich ein Titanchlorid anzuwenden, welches kein freies Chlor mehr gelöst enthält. Zur Gewinnung eines solchen Körpers destillirt man Titanchlorid besser über fein vertheiltem Eisen, als über Quecksilber, da letzteres die Veranlassung eines Quecksilbergehaltes des destillirten Titanchlorides ist (A. Bertrand [3])).

W. H. Greene [4]) corrigirt die Angaben von Loir [5]) über *Acetobenzoësäureanhydrid*. Er zeigt, dass die Anhydride aus Acetyl-

---

1) Berl. Ber. 18, 2013.
2) Dingl. pol. J. 238, 77.
3) Bull. soc. chim. 34, 631.
4) Bull. soc. chim. 33, 424.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 162.

chlorid und Natriumbenzoat, wie aus Benzoylchlorid und Natriumacetat identisch sind. Beide werden von Salzsäure unter Bildung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäure und Benzoësäure und von Chlor (bei 140—150°) unter Bildung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Monochloressigsäure und Monochlorbenzoësäure zersetzt. Erhitzt man nicht auf 140—150°, so bilden sich wesentlich Acetylchlorid und Monochlorbenzoësäure.

Ueber *α- und β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther* und *α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure* berichtet O. Gürke [1]). Der bereits von Lossen und Zanni beschriebene, durch Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber als Hauptproduct entstehende α-Dibenzhydroxamsäureäther, $N(C^7H^5O)^2C^2H^5O$, schmilzt bei 58°; spec. Gew. 1,2433 bei 18,4°; rhombische Krystalle (Messung durch C. A. Tenne, siehe Abhandlung); zersetzt sich beim Erhitzen über 170° in Benzoësäure, Benzonitril und Aldehyd, während die *Dibenzhydroxamsäure* in Benzoësäure und Phenylcyanat, das *Tribenzhydroxylamin* in Benzoësäureanhydrid und Phenylcyanat zerfällt. Neben diesem Aether entsteht in kleiner Menge der *β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther*, den man, wie es scheint, ausschliesslich erhält bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sowohl auf α- wie auf β-Aethylbenzhydroxamsäure. Da letztere Säure, wie weiter unten gezeigt wird aus α-Dibenzhydroxamsäureäthyläther entstehen kann, so läge hier ein Fall indirecter Umwandlung einer α- in eine β-Verbindung vor. Der β-Dibenzhydroxamsäureäthyläther bildet symmetrische, tafelartige Krystalle, schmilzt bei 63°; spec. Gew. 1,2395 bei 18,4° und ist noch leichter als die α-Modification in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen für sich, ebenso beim Erhitzen mit Salzsäure liefert er dieselben Producte wie der isomere Aether, jedoch beginnt seine Zersetzung erst bei 225°. Versuche, die Umwandlung einer Modification in die andere durch Zusammenschmelzen zu bewirken, führten nicht zum Ziel. Durch Kalilauge werden aus beiden Aethern unter Benzoylabspaltung zwei verschiedene *Aethylbenzhydroxamsäuren* erzeugt. Die α-Modification schmilzt bei 53,3°, hat das spec. Gew. 1,209 und beginnt bei 180° sich zu zersetzen und zwar je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise. Als Zersetzungsproducte treten auf in grösserer Menge Benzonitril, Benzoësäureäther, Alkohol, Wasser und Stickstoff, in geringer Menge Benzamid, Stickoxyd und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert sie Benzoësäureäther und Hydroxylamin.

---

1) Ann. Ch. **205**, 279; im Ausz. Berl. Ber. **14**, 258.

Die β-*Aethylbenzhydroxamsäure*, $N(C^7H^5O)(C^2H^5)HO$, bildet sich nur und dann in heftiger Reaktion beim Kochen des β-Dibenzhydroxamsäureäthyläthers mit stärkerer Kalilauge (50 %) und bildet, wie ihr Isomeres monosymmetrische Krystalle (Messung von C. A. T. s. Abhandlung); Schmp. 67,5—68°; spec. Gew. 1,185; leichter in Petroleumäther löslich; liefert beim Erhitzen für sich und mit Salzsäure dieselben Producte wie die α-Modification; dagegen ist sie in Kalilauge schwieriger löslich, lässt sich dieser Lösung durch Aether leichter entziehen und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert ab. Eine directe Ueberführung der einen Modification in die andere gelang auch hier nicht. Verschieden von beiden Modificationen, in denen die Aethylgruppe den dritten ersetzbaren Wasserstoff des Hydroxylamins vertritt, ist der von Waldstein [1]) beschriebene *Benzhydroxamsäureäthyläther*, der beim Erhitzen für sich über 190° Benzamid, Phenylcyanat, Aldehyd und Alkohol liefert. In einer Schlussbemerkung zu dieser Abhandlung macht W. Lossen [2]) darauf aufmerksam, dass bei den bis jetzt beobachteten Fällen sog. physikalische Isomerie eine Ueberführung der einen Modification in eine andere leicht bewerkstelligt werden konnte, dass er aber doch geneigt ist die beschriebenen isomeren Hydroxylaminderivate, obgleich sie nicht direct in einander übergehen, als physikalisch isomer zu betrachten.

Ausscheidung der **Hippursäure** und Benzoësäure während des Fiebers. Th. Weyl und B. v. Anrep [3]).

Durch Digestion von hippursaurem Silber mit Butyljodiden haben G. Campani und D. Bizzarri [4]) die beiden *Butylester der Hippursäure* dargestellt: Normalbutylester schmilzt bei 40,5° und Isobutylester bei 45,5°. Verff. machen darauf aufmerksam, dass die Schmelzpunkte der Hippursäureester um so niedriger sind, je kohlenstoffreicher das Alkoholradical des Esters ist. Methylester schmilzt bei 80,5°, der Aethylester bei 60,5°, der Isoamylester bei 27,5°.

Aeltere Mittheilungen [5]) ergänzend gibt H. Schwarz [6]) an, dass *Hipparaffin*, welches früher durch Oxydation von Hippursäure mit Bleisuperoxyd erhalten worden war, leichter erhalten wird, wenn man Hippursäure mit Bleisuperoxyd mischt und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35, die mit 4 Vol. H^2O verdünnt ist übergiesst. Synthetisch bildet sich Hipparaffin beim Zusammenbringen von Benz-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 193.
2) Ann. Ch. **205**, 291.
3) Z. phys. Ch. **4**, 169; Berl. Ber. **18**, 1092.
4) Gaz. ch. it. **10**, 257.
5) Ann. Ch. Ph. **75**, 195.
6) Wien. Ber. II **78**, Juniheft.

amid und Aldehyd mit Phosphorsäureanhydrid. Dieses synthetische Hipparaffin schmilzt allerdings um 30° niedriger als das andere, nämlich bei 185°. Beide Arten von Hipparaffin zerfallen beim Erhitzen mit Wasser auf 175° in Benzamid und Acetaldehyd. H. Schwarz spricht desshalb das Hipparaffin als *Aethylidendibenzimid*, $CH^3\text{-}CH\langle{NHC^7H^5O \atop NHC^7H^5O}$, an. Das von J. Maier[1]) beschriebene *Hipparin* erklärt H. Sch. für *Hippursäureäthylester*. Schliesslich bemerkt H. Sch. noch, dass sich *Hippursäure* durch Erhitzen mit Wasser in Benzoësäure und Glycocoll spalten lasse.

Benzonitril wird durch Zinkäthyl bei mehrstündigem Erhitzen unter Entwickelung von C^2H^4 und C^2H^6 vorzugsweise in *Kyaphenin* übergeführt; in geringer Menge entsteht ein farbloses basisches Oel, dessen HCl-Salz (grünliche sechsseitige Tafeln) die Formel $C^{16}H^{18}N^2$ HCl besitzt, bei 257° schmilzt und in kochendem H^2O kaum löslich ist. Das Pt-Salz ist schlecht charakterisirt (E. Frankland und J. C. Evans[2])).

o-Chlorbenz-p-toluid, $C^6H^4\overset{1}{C}l\text{-}\overset{2}{C}O\text{-}\overset{1}{N}H\text{-}C^6H^4\text{-}\overset{4}{C}H^3$, aus *o-Chlorbenzoylchlorid*[3]) und p-Toluidin, farblose Krystalle, Schmp. 131°, liefert beim Nitriren mehrere Nitroproducte: *o-Chlorbenz-m-nitro-p-toluid*, $C^6H^4\overset{1}{C}l\text{-}\overset{2}{C}O\text{-}\overset{1}{N}H\text{-}C^6H^3(\overset{2}{N}O^2)(\overset{4}{C}H^3)$, gelblichgrüne Krystalle, Schmp. 139°, gibt bei der Spaltung durch alkoholisches Kali o-Chlorbenzoësäure und m-Nitro-p-toluidin, Schmp. 114°; *Dinitro-o-Chlorbenz-p-toluid* aus der vorigen durch weitere Nitrirung gebildete, farblose Krystalle, Schmp. 228°, Stellung der zweiten Nitrogruppe unbekannt, da Spaltung nicht ausführbar; *Trinitro-o-chlorbenz-p-toluid* ebenfalls aus der Mononitroverbindung bei stärkerem Nitriren entstehend, farblose Krystalle, Schmp. 239°, Stellung zweier Nitrogruppen unbekannt. *o-Chlorbenz-m-amido-p-toluid*, $C^6H^4\overset{1}{C}l\text{-}\overset{2}{C}O\text{-}\overset{1}{N}H\text{-}C^6H^3(\overset{2}{N}H^2)(\overset{4}{C}H^3)$, durch Reduction der Mononitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure in Eisessig entstehend (wässerige Salzsäure spaltet in o-Chlorbenzoësäure und Diamidotoluol), farblose

1) Ann. Ch. Ph. **127**, 161.

2) Ch. Soc. J. 1880, 563; Berl. Ber. **18**, 1995.

3) o-Chlorbenzoylchlorid wurde dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. PCl^5. Zunächst bildet sich Salicylsäurechlorid neben $POCl^3$; beim Destilliren scheint letzteres auf ersteres unter Bildung von o-Chlorbenzoylchlorid einzuwirken, wenigstens wird durch Destillation dieses gewonnen.

Krystalle, Schmp. 153°; Chlorhydrat $C^{14}H^{13}N^{2}ClO$ HCl; Nitrat $C^{14}H^{13}N^{2}ClO$ HNO^{3}; Benzoylderivat $C^{6}H^{4}\overset{1}{Cl}_\overset{2}{CO}_\overset{1}{N}H_C^{6}H^{3}(\overset{4}{C}H^{3})(\overset{2}{N}HCOC^{6}H^{5})$, farblose Nadeln, Schmp. 178°. Wird o-Chlorbenz-m-amido-p-toluid destillirt, so entsteht eine *Anhydroverbindung* deren Chlorhydrat $C^{14}H^{11}N^{2}Cl$ HCl ist (H. Schreib [1])).

Ad. Claus [2]) zeigt durch ausführliche Beschreibung vielfältiger Krystallisationsversüche, dass alle die von Fittica als neue isomere Nitrobenzoësäuren beschriebenen Säuren (nach Fittica's Vorschrift dargestellt) unreine Substanzen sind und dass dieselben schliesslich, wenn sie gehörigen Reinigungsverfahren unterworfen werden, gewöhnliche m-Nitrobenzoësäure geben. Die citronengelbe Färbung, welche mehrere der Fittica'schen Säuren zeigen, rührt von einem durch Thierkohle unschwer zu beseitigenden Farbstoff her, über dessen Natur vorläufig noch nichts Näheres angegeben werden kann. Es stimmt dieses Resultat vollkommen mit den Ergebnissen der krystallographischen Untersuchung der Aethylester der Fittica'schen Säuren sowie der Säuren selbst durch Bodewig [3]) überein.

Ueber die isomeren Nitrobenzoësäuren: F. Fittica [4]).

s-Dinitrobenzoësäure (Schmp. 202°) erhielten F. Beilstein und A. Kurbatow [5]) bei der Oxydation von α- und von β-Dinitronaphtalin. Der *Aethylester der s-Dinitrobenzoësäure,* aus Silbersalz und Jodäthyl, krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, Schmp. 91°; 100 Thle. Alkohol (90 %) lösen bei 13° 0,562 Thle.

Durch *Nitriren von p-Nitrobenzoësäure* (durch rauchende Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure bei 170°) erhielten H. Hübner und A. Stromeyer [6]) *p-o-Dinitrobenzoësäure* [7]), Schmp. 179°: Ba-Salz + $3H^{2}O$, derbe, farblose Tafeln; Ca-Salz + $2^{1}/_{2}$ $H^{2}O$ (?), zarte Nadeln; Mg-Salz + $9H^{2}O$. Ad. Claus und W. Halberstadt [8]) gaben an beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit einer Mischung von 1 Vol. rauchender Salpetersäure mit 2 Vol. rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenem Rohr neben der p-o-Dinitrobenzoësäure auch *p-m-Dinitrobenzoësäure* also eine neue und zwar die *fünfte Dinitrobenzoësäure* erhalten zu haben. Die Trennung beider Säuren ist sehr umständlich; zuerst werden die Ba-Salze und zuletzt die freien Säuren fractionirt krystallisirt. Aus der wässerigen

---

1) Berl. Ber. 18, 465.
2) Berl. Ber. 18, 891.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 368.
4) Berl. Ber. 18, 1537.
5) Berl. Ber. 18, 355.
6) Berl. Ber. 18, 461.
7) Griess, Jahresber. f. r. Ch. 1874, 486; Tiemann und Judson, Berl. Ber. 8, 223.
8) Berl. Ber. 18, 815.

Lösung des Säuregemisches krystallisirt zuerst die neue Säure und später die p-o-Dinitrosäure, deren Schmp. Cl. und H. bei 181° fanden. Die p-m-Dinitrobenzoësäure scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen sternförmig gruppirten Krystallaggregaten aus, enthält kein Krystallwasser; Schmp. 161°; schmilzt aber schon unter Wasser; in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Ba-Salz + $4H^2O$, strahlige Massen; Ca-Salz + $3H^2O$, Blättchen, K-, Na- und NH^4-Salz leicht löslich. Auch über die *Bromirung von Nitrobenzoësäuren* machten Cl. und H. Mittheilung. Aus o-Nitrobenzoësäure entsteht (nach Lade) eine anscheinend *neue Dibrombenzoësäure.* Auch p-Nitrobenzoësäure scheint keine Bromnitrosäure zu liefern. m-Nitrobenzoësäure wurde durch Brom stets vollständig zerstört.

Bei Einwirkung von Benzoësäure auf **m-Diazobenzoësäure** soll nach Gundelach und Pabst [1]) ein *(p-m-)Azobenzoësäure* entstehen. Einige orange Farbstoffe aus m-Diazobenzoësäure und Resorcin resp. β-Naphtol bieten wenig Interesse.

Hugo Schiff [2]) zeigt, dass sich die **Amidobenzoësäure** mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure ätherificiren lässt.

Acet-o-Amidobenzoësäure, $C^6H^4\langle^{COOH}_{NHC^2H^3O}$, haben P. P. Bedson und A. J. King [3]) durch Oxydation des Acet-o-toluidins mit Kaliumpermanganat erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, aus heissem Eisessig in prismatischen Nadeln; Schmp. 179—180°; kochende Salzsäure zersetzt in Essigsäure und Anthranilsäure; Acetanhydrid führt beim Erwärmen in Diacet-o-amidobenzoësäure, (gut krystallisirend, Schmp. 220°) über. *Benzoylamidobenzoësäuren* (o- und p-) hat A. Brückner [4]) durch Oxydation von *Benzoyl-toluidinen* [o- (Schmp. 142—143°) und p- (Schmp. 155°)] mit Kaliumpermanganat (die o-Verbindung) oder mit Chromsäure in Essigsäure (die p-Verbindung) dargestellt. Die o-Verbindung schmilzt bei 182°; Na-Salz + $4H^2O$, Ba-Salz + $3H^2O$, Ca-Salz + $3H^2O$ und Mg-Salz + $4H^2O$. Die p-Verbindung schmilzt 278°, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; Alkalisalze leicht, Erdalkalisalze fast gar nicht löslich. *p-Toluylsäureanilid* (feine Nadeln, Schmp. 140—141°) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Terephtalsäure.*

---

1) Bull. soc. chim. **33**, 450.
2) Ann. Ch. **201**, 366, Anm.
3) Ch. Soc. J. 1880, 752; Berl. Ber. **14**, 263.
4) Ann. Ch. **205**, 126.

In einer älteren Mittheilung [1]) beschrieb P. Griess die Producte der Einwirkung von Cyan auf alkoholische Lösung von Anthranilsäure bez. m-Amidobenzoësäure. Später [2]) zeigte er, dass die wässerigen Lösungen dieser Säuren mit Cyangas andere Producte geben und gab folgende Zusammenstellung [3]):

1) Cyan und m-Amidobenzoësäure geben
 a) in Alkohol: Amidobenzoësäurepercyanid $C^9H^6N^3O^2$, (!)
  Carbimidamidobenzoësäure $C^{15}H^{13}N^3O^4$,
  Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure $C^{10}H^{12}N^2O^3$;
 b) in Wasser: Amidobenzoësäurepercyanid, $C^9H^6N^3O^2$
  Cyancarbimidobenzoësäure, $C^9H^7N^3O^2$
2) Cyan und o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) geben
 a) in Alkohol: Oxäthylcyanamidobenzoyl $C^{10}H^{10}N^2O^2$
 b) in Wasser: Bicyanamidobenzoyl $C^9H^6N^3O$.

Am eingehendsten war das Oxäthylcyanamidobenzoyl untersucht und gezeigt worden, dass es beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in eine Verbindung $C^8H^7N^3O$ übergehe, welcher eine dem Glycocyamidin analoge Constitution zuerkannt wurde. Nach neuester Mittheilung von P. Griess [4]) ist diese Annahme denn auch in der That zutreffend. Lässt man nämlich Anthranilsäure mit Cyanamid in wässeriger Lösung längere Zeit in Berührung so entsteht die Verbindung $C^8H^7N^3O$. P. G. bezeichnet sie demnach als *Benzglycocyamidin*. Für die oben erwähnte Verbindung $C^{10}H^{10}N^2O^2$ hatte P. Gr. früher schon die Formel $C^6H^4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle$—CN(OC²H⁵) aufgestellt. Die Bildung des Benzglycocyamidins hieraus erklärt sich höchst einfach. Erhitzt man das Benzglycocyamidin in alkalischer Lösung mit Methylalkohol und Jodmethyl, so entsteht das *α-o-Methylbenzglycocyamidin* (*α-o-Benzkreatinin*), $C^6H^4\langle{}^{CO — NH}_{N(CH^3)—C=NH}$, welches weisse, glänzende Nadeln bildet, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich sind; Chlorhydrat $C^9H^9N^3O\ HCl + H^2O$, schmale, leicht lösliche Blättchen; Chloroplatinat $(C^9H^9N^3O\ HCl)^2PtCl^4 + 2\ H^2O$, hellgelbe Nadeln, oder kleine, rhombische, sechsseitige Prismen. Ein als *β-o-Methylbenzglycocyamidin* (*β-o-Benzkreatinin*) bezeichnetes Product bildet sich beim Erhitzen der

1) Zeitschrift f. Ch. 1867, 533; Berl. Ber. 2, 415.
2) Berl. Ber. 11, 1985.
3) Bezüglich der aufgestellten Constitutionsformeln sei auf die Abhandlung verwiesen.
4) Berl. Ber. 13, 977.

Verbindung $C^{10}H^{13}N^{2}O^{2}$ beim Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von Methylamin. Seine Constitution ist wohl entsprechend der Formel $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO\text{—}N(CH^3) \\ \diagdown NH\text{—}C{=}NH\end{matrix}$. Es ist der isomeren Verbindung sehr ähnlich und nur im Verhalten gegen kalte Kalilauge und gegen Barytwasser erheblich von ihr verschieden, da sich die α-Verbindung nicht, die β-Verbindung dagegen leicht in diesen Substanzen löst. Chlorhydrat der β-Verbindung, $C^9H^9N^3O$ HCl, glasglänzende Tafeln oder Prismen; wird von viel Wasser in freie Base und Salzsäure zersetzt; Chloroplatinat der β-Verbindung, $(C^9H^9N^3O\ HCl)^2PtCl^4$, hellgelbe, schmale, bündel- oder sternförmig vereinigte Blättchen, selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich.

Als wahrscheinlich mit *p-m-Brom-o-amidobenzoësäure* [1]) (Dibromanthranilsäure) (Schmp. 225°) identisch erkannte Ph. Greiff [2]) das vom Wachendorff [3]) beschriebene Reactionsproduct des Broms auf o-Nitrotoluol, welches Letzterer als *Dibromnitrotoluol* bezeichnet hatte. Ph. G. constatirte, dass die bromhaltige Säure bei Einwirkung von Natriumamalgam glatt in *Anthranilsäure* übergehe. Bei der Einwirkung von Brom auf o-Nitrotoluol findet demnach neben einem Ersatz von 2 H durch 2 Br anscheinend ein Austausch der beiden O-Atome der NO^2-Gruppe gegen 2 H-Atome der CH^3-Gruppe statt, und an Stelle des Dibrom-o-nitrotoluols $C^6H^2Br^2(NO^2)(CH^3)$ tritt die damit isomere Dibromanthranilsäure $C^6H^2Br^2(NH^2)(COOH)$ auf. Da beim Bromiren von m- und p-Nitrotoluol keine ähnlichen Erscheinungen beobachtet werden (die entstehenden Producte sind in Alkalien nicht löslich), so scheint der abnorme Verlauf der Reaction beim o-Nitrotoluol von der Orthostellung der NO^2-Gruppe zur CH^3-Gruppe abhängig zu sein.

o-Hydrazinbenzoësäure, $C^6H^4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown NH\text{—}NH^2\end{matrix}$, stellt man nach Emil Fischer [4]) aus *Anthranilsäure* in ganz analoger Weise, wie das Phenylhydrazin aus Anilin, dar (als Nebenproduct wird eine geringe Menge *o-Diazobenzoësäureimid* [5]), Schmp. 144—145° erhalten). Das direct erhaltene Chlorhydrat der o-Hydrazinbenzoësäure, $C^7H^6N^2O^2$ HCl, krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich, schwer löslich in starker Salzsäure. Um die freie Säure abzuscheiden wird das Chlorhydrat in

1) Hübner, Zeitschr. f. Ch. [2] 7, 65.
2) Berl. Ber. 13, 288.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 261.
4) Berl. Ber. 13, 680.
5) Griess, Zeitschr. f. Ch. 1867, 164.

wenig warmem Wasser gelöst und durch Na^2CO^3 zersetzt, wobei die freie *o-Hydrazinbenzoësäure* als weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt; bei 100° getrocknet hat sie die oben angegebene Formel; krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln; in Alkohol und Aether viel schwerer löslich als in Wasser; zeigt gegen oxydirende Agentien das allgemeine Verhalten der primären Hydrazine; bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze, wird von basischem Bleiacetat vollständig gefällt. Beim Kochen mit viel Essigsäure oder starker Salzsäure, rascher beim Erhitzen für sich, am besten im Kohlensäurestrom auf 220—230° verliert sie 1 Mol. H^2O und geht in *Hydrazinbenzoësäureanhydrid*, $C^6H^4\langle{}^{CO-}_{NH-NH}$ über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Krystallen; in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, ebenso in heissem Wasser; beim vorsichtigen Erhitzen schmelzbar und sublimirbar. Deutlich saurer Charakter; löst sich in Alkalien, und zersetzt Carbonate alkalischer Erden; wird von alkalischer Kupferlösung und von Quecksilberoxyd selbst beim Kochen nicht verändert; gibt mit $AgNO^3$ einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Silbersalzes; ammoniakalische Silberlösung gibt bereits in der Kälte unter Gasentwicklung einen Silberspiegel. Die Bildung dieser Verbindung rechtfertigt die oben aufgestellte Formel derselben, und erscheint sie danach als ein inneres Anhydrid, ähnlich wie Oxindol. Nach Baeyer's Beobachtungen bilden die o-Amidosäuren mit einer zwei oder drei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette derartige innere Anhydride, während Anthranilsäure bekanntlich bisher nicht in ähnlicher Weise zersetzt wurde, woraus gefolgert werden kann, dass die Länge der kohlenstoffhaltigen Seitenkette wesentliche Bedingung dieser Anhydrisirung ist. Aus vorstehend beschriebener Beobachtung E. Fischer's geht hervor, dass auch eine Verlängerung der stickstoffhaltigen Seitenketten die Möglichkeit der Anhydrisirung herbeiführt.

Derivate der **o-p-Disulfobenzoësäure** [1], $C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2,4}{SO^3H})^2$. Das bei 187° schmelzende α-Toluoldisulfamid, 1 Thl., wird durch 4—5stündiges Erwärmen mit $KMnO^4$ (5 Thl. in 100 Thl. H^2O) oxydirt zu: Sulfaminbenzoësulfimid (= p-Anhydrodisulfaminbenzoësäure), $C^6H^3\begin{cases}CO\\SO^2\end{cases}NH \quad SO^2NH^2$. Kleine rhombische Tafeln oder krystallini-

1) Vgl. Blomstrand, Berl. Ber. 5, 1084.

sches Pulver, in kaltem H^2O wenig, in heissem leichter löslich, in kalter HCl fast unlöslich, durch heisse verseifbar (s. u.). In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Schmilzt bei 285° (uncorr.) unter Zersetzung. PCl^5 wirkt nicht ein. Mit Carbonaten und Alkalien bildet es Salze der Disulfaminbenzoësäure $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2,4}{S}O^2NH^2)^2$, aus denen aber nicht letztere, sondern wieder das Imid durch starke Säuren abgeschieden wird. Die Salze sind sehr hygroskopisch und krystallisiren kaum. Das Ca-Salz hat die normale Zusammensetzung. Der Aethyläther, $C^6H^3(COOC^2H^5)(SO^2NH^2)^2$, aus dem Imid, Alkohol und HCl dargestellt, ist schwer in kaltem, leichter in heissem H^2O, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 198—200°. — Das saure Kalisalz der Disulfobenzoësäure, $C^6H^3(CO^2H)(SO^3K)^2 + H^2O$, ist in den Mutterlaugen der Imiddarstellung enthalten: ausgezeichnet durch Krystallisationsfähigkeit (rhombische Formen, Krystallmessung von R. McD. Irby). (Ein Salz der Säure $C^6H^3(COOH)(SO^3H)(SO^2NH^2)$ fand sich nicht vor.) Die freie Säure entsteht auch quantitativ beim Erhitzen des Sulfimids mit HCl auf 150—170°. Grosse messbare Krystalle, nicht zerfliesslich, schmelzen über 285°. Schon in kaltem H^2O leicht löslich, nicht in Alkohol und Aether. Das mit PCl^5 erhaltene Chlorid gibt mit NH^3 das NH^3-Salz der Disulfaminbenzoësäure, dies durch Ansäuern mit HCl wieder das Sulfimid. Die Abhandlung enthält Versuche über die Oxydationsmethoden, welche die Sulfaminsäure, und jene, welche die Sulfosäure liefern; letztere entsteht besonders bei Anwendung saurer Oxydationsmittel. Wird das obige Sulfimid mit verdünnter HCl 4—5 Stunden gekocht, so entsteht die Sulfamin-Sulfobenzoësäure, $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{2}{S}O^3H)(\overset{4}{S}O^2NH^2)$. Schöne luftbeständige bei 165° schmelzende Krystalle, äusserst leicht in H^2O und Alkohol löslich; in HCl weniger. In Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Dass die Gruppe — SO^2NH —, nicht SO^2NH^2 verseift wurde, wird daraus gefolgert, dass die p-Sulfaminbenzoësäure unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. — Das saure Kaliumsalz, aus dem neutralen und überschüssiger HCl erhalten, bildet schöne anscheinend rhombische Krystalle, wurde aber nicht rein erhalten. Schmp. etwa 300°. Beim Schmelzen des disulfobenzoësauren Kalis mit KOH entsteht nicht nach Blomstrand nur Dioxybenzoësäure, sondern (über 250°) Resorcin, letzteres zuweilen ausschliesslich. Zur Gewinnung der Säure muss man bei höchstens 250° arbeiten. Aus H^2O krystallisirt sie mit 1½, nicht 2½ Mol. H^2O, bildet dann lange, wie die wasserfreie Säure, bei 194° schmelzende Nadeln, die in Alkohol,

Aether, heissem H^2O leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind, und gibt mit Fe^2Cl^6 eine dunkelrothe Färbung. Zerfällt beim Schmelzen in Resorcin und CO^2 (C. Fahlberg [1])).

Thiobenzoësäurebenzyläther, $C^6H^5_CO_S_CH^2_C^6H^5$. Aus C^6H^5 $CH^2SH + C^6H^5COCl$ bei 120—130°. Stark glasglänzende bei 39,5° schmelzende Krystalle, asymmetrisch, gemessen von Grünling. Alkoholisches Kali verseift. $KMnO^4$ gibt $C^6H^5COOH + C^6H^5SO^3H$. Also normal. R. Otto und R. Lüders [2]).

Nachdem die Oxydation der **Tolylarsinsäuren** durch Salpetersäure oder durch Chromsäure vergeblich versucht worden war gelang es W. La Coste [3]) die p-Tolylarsinsäure [4]) durch Kaliumpermanganat ziemlich glatt zu *p-Benzarsinsäure*, $C^6H^4\langle{}^{COOH}_{AsO(OH)^2}$, zu oxydiren. Die Säure bildet grosse, farblose durchsichtige Tafeln, in Wasser ziemlich schwer löslich; aus nicht sehr concentrirter Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure in feinen, verfilzten Nadeln aus; in Alkohol kaum löslich, ebenso in Eisessig; schmelzendes KOH bildet Phenol; beim Erhitzen werden die Krystalle der Benzarsinsäure weiss und gehen unter Wasserverlust in die der p-Nitrobenzoësäure entsprechende *Arsinobenzoësäure*, $C^6H^4\langle{}^{COOH}_{AsO^2}$, über. W. La Coste beschreibt ferner ein übersaures Kaliumsalz der Benzarsinsäure und ein neutrales Silbersalz derselben.

Die Einwirkung von *Natrium auf Ester der* **Phenylessigsäure** hat W. R. Hodgkinson [5]) untersucht. Aethyl-, Propyl- und Isobutylester der Phenylessigsäure geben mit Natrium bei circa 100° Phenylessigsäure, Essigester, Wasserstoff und Körper von noch unbekannter Structur, welche beim Verseifen Phenylessigsäure liefern. Die Ester der Phenylessigsäure wurden aus Kaliumphenylacetat und Jodalkyl dargestellt und bildet der *Propylester* eine farblose, angenehm riechende, bei 238° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. 1,0142 bei 18°. Anders verhält sich der *Benzylester der Phenylessigsäure*, welcher in Phenylessigsäure und den *Benzylester der Phenylhydrozimmtsäure* zu zerfallen scheint, welch letzterer sich zum Theil mit Natrium in Toluol, Wasserstoff und *Diphenylacrylsäure spaltet.*

Phenylacetonitril. Als Nebenproduct der Darstellung finden A. Frankland und H. K. Tompkins [6]) *Tribenzylamin* (welches

1) Amer. Ch. J. **2**, 181.
2) Berl. Ber. **13**, 1283.
3) Berl. Ber. **13**, 2176.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 237.
5) Ch. Soc. J. 1880, 480; Berl. Ber. **13**, 1869.
6) Ch. Soc. J. 1880, 566; Berl. Ber. **13**, 1995.

auch schon Franchimont [1]) beobachtet hat). Die Reindarstellung des Nitrils machte auffallenderweise Vfn. Schwierigkeit. Zinkäthyl wirkt auf unreines Phenylacetonitril nach Denselben unter Gasentwickelung ein. Das mit Alkohol zersetzte Product der Reaction gibt an letzteren zwei Substanzen ab: 1) wenig seideglänzende bei 170—171° schmelzende Nadeln eines Homologen des Nitrils, wohl das dem Kyaphenin entsprechende Kyabenzin; in kaltem Alkohol fast unlöslich; in heissem schwer, in Eisessig, Benzol, CS^2 leicht; 2) Rhomboëder vom Schmp. 150°, neutral, $C^{32}H^{27}N^3O$ ($=4\,C^8H^7N + OH^2 - NH^3$), *Benzacin* genannt; 3) eine grosse Menge neutralen hochsiedenden Oels (über 360°), das beim Erhitzen im Vacuum Ammoniaksalze abgibt und von kochendem alkoholischem Kali nicht verändert wird.

Die Bildung von *α-Toluylamid* oder *Phenylacetamid* als Nebenproduct bei der Darstellung von Benzylcyanid beschreibt C. L. Reimer [2]). A. Bernthsen [3]) erinnert daran, dass schon Weddige [4]) und er selbst [5]) dieses Amid aus Benzylcyanid erhalten und näher beschrieben hatten.

Ueber *Substitutionsproducte der Phenylessigsäure* berichtet P. Ph. Bedson [6]). Beim Nitriren der Säure entstehe viel *p-Nitrophenylessigsäure* (Schmp. 150—151°; Ba-Salz schwer löslich; Methylester, Schmp. 54—55°; Aethylester, Schmp. 62—64°) und weniger *o-Nitrophenylessigsäure* (Schmp. 137—138°). Erstere liefert bei Oxydation p-Nitrobenzoësäure, bei Reduction mit Zinn und Salzsäure *p-Amidophenylessigsäure* (Schmp. 199—200°). Letztere gibt bei der Oxydation o-Nitrobenzoësäure und bei der Reduction Oxindol. Die Bromirung der Phenylessigsäure durch HgO und Brom erzeugt *p-* und *o-Bromphenylessigsäure.* Brom im Sonnenlicht bildet aus deren Mischung eine *Dibromphenylessigsäure*, weisse Nadeln, Schmp. 114—115°. Ueber die Nitrirung dieser Bromphenylessigsäure ist schon früher [7]) berichtet worden.

Die **p-Chlorphenylessigsäure,** $C^6H^4Cl_CH^2_COOH$, ist von C. L. Jackson und A. W. Field [8]) aus reinem p-Chlorbenzylchlorid dargestellt worden. Sie schmilzt bei 103½—104°, nicht bei 60 [9]) oder 68° [10]). Das Cyanid ist fest [9]) und schmilzt anscheinend bei 29°.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 280.
2) Berl. Ber. **18**, 741.
3) Berl. Ber. **18**, 817.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 324.
5) Ann. Ch. **184**, 294; 316.
6) Ch. Soc. J. 1880, 90.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 386.
8) Americ. Ch. J. **2**, 85; Berl. Ber. **18**, 1218.
9) Ann. Ch. **147**, 347.
10) Berl. Ber. **2**, 207.

o-Bromphenylessigsäure bildet weisse glänzende Schuppen oder flache Nadeln, Schmp. 102,5—103°. Bildet ein sehr lösliches Ca-Salz, ohne H^2O, strahlige Nadeln; Bariumsalz: Firniss. *Cyanid:* dunkelgefärbtes in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel. Ag-Salz: kleine Nadeln; Ca-Salz: strahlige Nadeln (C. L. Jackson und J. Fl. White [1])).

p-Jod-phenylessigsäure bildet weisse lange Tafeln von angenehmem Geruch nach Alyssum; Schmp. 135°. Sublimirbar. Das NH^3-Salz hinterlässt beim Verdunsten der Lösung die freie Säure. Das Nitril, weisse Platten von charakterischem Geruch schmilzt bei $50^1/_2$°. Silbersalz: weisser käsiger Niederschlag oder Täfelchen. Ba-Salz: kleine leicht lösliche Nadeln. Ca-Salz ähnlich. Verschiedene andere Metallsalze werden gefällt (C. L. Jackson und C. F. Mabery [2])).

Phenylamidoessigsäure, $C^6H^5_CH\langle{}^{NH^2}_{COOH}$, hat F. Tiemann [3]) aus dem *Benzaldehydcyanhydrin* dargestellt, indem er 1 Mol. desselben mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Ammoniaks in einer geschlossenen Flasche ca. 8 Stunden lang bei 60—80° digerirte, hierauf die so erhaltene gelb gefärbte, kaum noch nach Ammoniak riechende Flüssigkeit so lange mit Salzsäure versetzte, dass kein dauernder Niederschlag hervorgerufen wurde (Wasser fällt einen krystallinischen Niederschlag; nach der durch Kochen mit Säuren bewirkten Umwandlung besteht derselbe zum grössten Theil aus dem Amidocyanid des Benzaldehyds), unter zeitweisem Zusatz neuer Mengen von Salzsäure am Rückflusskühler kochte, nach etwa einstündigem Sieden den Alkohol verjagte, hierauf noch ca 6—8 Stunden lang kochte und schliesslich nach dem Filtriren der Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die Säure fällte. Die Säure besitzt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, welche Stöckenius [4]) von der von ihm dargestellten Säure angibt. Die hier beschriebene Bildung der Phenylamidoessigsäure verläuft in zwei Phasen; zuerst bildet sich aus dem Benzaldehydcyanhydrin, $C^6H^5_CH\langle{}^{CN}_{OH}$, durch Einwirkung von NH^3, das Amid desselben, $C^6H^5_CH\langle{}^{CN}_{NH^2}$, welches durch Kochen mit Salzsäure in die Säure

1) Amer. Ch. J. **2**, 315; Berl. Ber. **18**, 1219.
2) Americ. Ch. J. **2**, 251.
3) Berl. Ber. **18**, 381.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 340.

verwandelt wird. Um aus einem Aldehyd der Fettreihe eine Amidosäure zu erhalten behandelt man bekanntlich die NH^3-Verbindung des Aldehyds mit Blausäure und Salzsäure. Da aromatische Aldehyde jedoch keine den Aldehydammoniaken der Fettreihe analogen Verbindungen geben, so konnte, um aus aromatischen Aldehyden Amidosäuren dieser Art zu bereiten, nicht in analoger Weise verfahren werden. Durch die Beobachtung F. T.'s, dass Benzaldehydcyanhydrin mit NH^3 die beschriebene Umsetzung erleidet scheint ein Weg gezeigt, um sowohl aus aromatischen Aldehyden wie Ketonen solche Amidosäuren darzustellen. Im Anschluss hieran, sowie an eine ältere Mittheilung von **Schäuffelen**[1]) zeigt J. **Plöchl**[2]), dass sich auch aus den Hydramiden Amidosäuren darstellen lassen. Trägt man Hydrobenzamid in absolute Blausäure unter Kühlung ein, so löst es sich auf und bald scheidet sich ein allmählig krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches als das *Diimidodinitril*

$$C^6H^5CH\begin{cases} NH\text{-}CH\begin{cases} CN \\ C^6H^5 \end{cases} \\ NH\text{-}CH\begin{cases} C^6H^5 \\ CN \end{cases} \end{cases}$$

angesprochen wird. Dasselbe schmilzt bei 55°; leicht löslich in Aether und Alkohol. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas ein, so entsteht das krystallinische Dichlorhydrat dieses Diimidodinitrils, welches sich beim Zusammenkommen mit Wasser grösstentheils wieder in freies HCl und Diimidodinitril zersetzt. Behandelt man aber das Chlorhydrat oder die freie Base mit rauchender Salzsäure einige Zeit in der Wärme, so zersetzt es sich fast quantitativ in Benzaldehyd und salzsaure Phenylamidoessigsäure.

Ueber die *Oxydation stickstoffhaltiger methylirter Benzolabkömmlinge* berichtet A. **Brückner**[3]). Zunächst wird die Oxydation des Anhydrotoluyldiamidobenzols und die daraus entstehende **Anhydrobenzamido-p-toluylsäure**, sowie das *Anhydrotoluylketamin*[4]) genauer beschrieben. Neu sind folgende Mittheilungen: Aus käuflichem Xylol dargestelltes und bei 215—220° siedendes Xylidin wurde durch p-Toluylchlorid in *Toluylxylidin*, $(CH^3)^2{=}C^6H^3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$ (bei 139° schmelzende Nadeln) übergeführt, dieses nitrirt und das bei 245° schmelzende *Toluylnitroxylidin* mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es entstand hierbei eine Anhydrobase, das *Anhydrotoluyldiamidoxylol*, $C^{16}H^{16}N^2$, welche bei 217° schmilzt und deren

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 358.
2) Berl. Ber. **18**, 2118.
3) Ann. Ch. **205**, 113; Berl. Ber. **18**, 2424.
4) Vergl. Stoddart, Jahresber. f. r. Ch. 1878, 341.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat in Alkohol leichter löslich sind, als in Wasser. Mit Chromsäuremischung oxydirt liefert sie in kleiner Menge eine in Weingeist lösliche Säure.

Oxydation des **o-Toluolsulfamids**, Ira Remsen und C. Fahlberg [1]). Oxydation des *p-Xylolsulfamids, Cymolsulfamids* etc. Ira Remsen und L. B. Hall [2]). Auf ein die Producte der Oxydation der *Sulfamin-m-toluylsäure*, sowie die *Nachweisung des Stickstoffs in schwefelhaltigen organischen Verbindungen* betreffende Polemik zwischen O. Jacobsen [3]) und Ira Remsen [4]) sei verwiesen. Theilweise frühere Angaben [5]) corrigirend, theilweise dieselben ergänzend berichten L. B. Hall und Ira Remsen [6]) über die *Oxydation des Mesitylensulfamids.* Zunächst geben Verff. an, dass Kaliumbichromat und Schwefelsäure das Mesitylensulfamid zu *Anhydro-o-sulfaminmesitylensäure* oder *o-Mesitylensäuresulfimid* oxydiren. Als solches sprechen sie eine Substanz an, welche auch O. Jacobsen [7]), aber unter dem Namen *o-Sulfaminmesitylensäure* beschreibt. Früher hatten Verff. diese Verbindung p-Sulfaminmesitylensäure genannt und deren Cu-Salz, als das charakteristischste beschrieben; jetzt geben sie an, dass das Ag-Salz nach der Formel

$(CH^3)^2{=}C^6H^2\begin{cases}SO^2\text{—}NAg\\CO\diagup\end{cases}$ zusammengesetzt sei, während das Ca-Salz $+ 6 H^2O$, sowie das Cu-Salz die normale Zusammensetzung der Salze der einbasischen Sulfaminmesitylensäure besitzen. Ferner geben Verff. an, dass sich unter Umständen bei der Oxydation des Mesitylensulfamids eine kleine Menge einer zweibasischen Säure, der *Sulfaminuvitinsäure* (?) [Schmp. 279°, gibt mit HCl erhitzt Uvitinsäure (?), mit KOH geschmolzen Oxyuvitinsäure, Schmp. 294—295°] bildet. Dieselbe zweibasische Säure bildet sich in reichlicher Menge bei der Oxydation des o-Mesitylensäuresulfimids mit Kaliumpermanganat. Während O. Jacobsen [7]) bei Oxydation des **Mesitylensulfamids** mit Kaliumpermanganat eine Mischung von o- und p-Sulfaminmesitylensäure erhalten hatte, soll nach L. B. Hall und Ira Remsen dabei entstehen das obige Imid, ferner die p-Sulfaminmesitylensäure (Schmp. 276°, wie ihn auch O. J. fand) und die zweibasische Säure (Sulfaminuvitinsäure wie das entsprechende Imid). Schmilzt man nach L. B. H. und J. R. das o-Mesitylen-

---

1) Amer. Ch. J. **1**, 426; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 369.
2) Amer. Ch. J. **2**, 50; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 375.
3) Berl. Ber. **12**, 2316.
4) Berl. Ber. **13**, 347.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 393.
6) Amer. Ch. J. **2**, 130.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 377.

säuresulfimid mit KOH so entsteht Mesitylensäure (Schmp. 166 bis 167°). Auf theoretische Speculation der Verff. über die Constitution der erwähnten Verbindungen sei verwiesen.

Aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt Burcker[1]) **Phenylpropionsäure.**

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung[2]) berichten S. Gabriel und J. Zimmermann[3]) über Derivate der Hydrozimmtsäure. Zur *Darstellung der Hydrozimmtsäure* erhitzten sie Zimmtsäure mit wässeriger HJ (Sdp. 127°) und P am Rückflusskühler. Hydrozimmtsäure wurde nun zunächst in die früher[2]) beschriebene Dinitrozimmtsäure und diese in Nitroamidohydrozimmtsäure (Schm. 137 bis 139°) verwandelt. Deren völlig trockenes Chlorhydrat wurde in absolut alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit und später mit Aether versetzt; es schied sich das *Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure* in sternförmig gruppirten Krystallen ab. Beim Kochen mit Alkohol wurde ein Theil dieses Chlorids in *o-Nitrohydrozimmtsäure* (Schmp. 113°), ein anderer Theil in deren flüssigen Aethylester umgewandelt. Bei der Reduction der o-Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure bildete sich *Hydrocarbostyril.* Aus dem Chlorid der Diazoverbindung wurde ferner durch gelindes Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure eine bromhaltige Säure (*Bromnitrohydrozimmtsäure* $C^6H^3(\overset{1}{C^3H^5O^2})\overset{2}{N}O^2\overset{4}{Br}$) Schmp. 141—142,5° erhalten. Die gleiche Säure entstand neben einer Isomeren beim *Nitriren der p-Bromhydrozimmtsäure.* Die *p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure,* Schmp. 141 bis 142,5°, gab bei Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 178° schmelzende, aus Alkohol in flachen, glänzenden Nadeln krystallisirende *p-Bromhydrocarbostyril,* $C^6H^3Br\left\langle{C^2H^4 \atop NH}\right\rangle CO$. Die neben der p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure beim Nitriren der p-Bromhydrozimmtsäure entstehende Säure nennen Verff. *p-Brom-m-nitrohydrozimmtsäure,* $C^6H^3(\overset{1}{C^3H^5O^2})\overset{3}{N}O^2\overset{4}{Br}$, sie bildet lange, seideglänzende Nadeln und schmilzt bei 90—95°. Ihre Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert *p-Brom-m-amidohydrozimmtsäure,* $C^6H^3(\overset{1}{C^3H^5O^2})\overset{3}{N}H^2\overset{4}{Br}$, welche in langen, bei 117—119° schmelzenden Prismen krystallisirt.

---

1) Bull. soc. chim. **34,** 675.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 376.
3) Berl. Ber. **18,** 1680.

MEHRBASISCHE SÄUREN.

Phtalsäuremonoäthylester erhielt A. Michael [1]) durch Erhitzen einer Lösung von Phtalsäure in Alkohol am Rückflusskühler. Von überschüssiger Phtalsäure wurde er durch Krystallisation der Ba-Salze getrennt (phtalsaures Barium ist schwer löslich). Der freie Ester ist flüssig; Ba-Salz $(C^{10}H^9O^4)^2Ba$, lange, leicht lösliche Nadeln; Ag-Salz $C^{10}H^9O^4Ag$, schöne, schwer lösliche, am Licht schwarz werdende Nadeln. Die Darstellung des Chlorids der Säure gelang nicht.

Nach G. Auerbach [2]) wird freie Phtalsäure, entsprechend älteren Angaben von Schunk von Chlor nicht angegriffen, leitet man aber Chlorgas in eine alkalische Lösung von phtalsaurem Alkali, so erhält man, je nach der Dauer der Einwirkung *Monochlorphtalsäure* (Nadeln, Schmp. 149—150°; Anhydrid, Schmp. 140 bis 143°) oder *Dichlorphtalsäure*. Ferner macht G. A. auf einen Unterschied der beiden *Nitrophtalsäuren* aufmerksam; die α-Säure gebe mit Resorcin ein sehr stark fluorescirendes Fluoresceïn, das dann mit Brom ein schmutzigrothbraunes Eosin liefere, während aus der β-Säure eine kaum fluorescirende Substanz, aber weiter mit Brom ein wundervoll blaurother Farbstoff gebildet werde.

Um die *Constitution des Phtalylchlorids* aufzuklären liess E. von Gerichten [3]) Phosphorpentachlorid sowohl auf Phtalid, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ (anfänglich bei 60—80°, schliesslich bei 100—150°; Chlor wirkt nur sehr langsam, selbst in der Siedehitze auf Phtalid ein), als auch auf Phtalylchlorid (bei 210—220°) einwirken. Aus ersterem erhielt er ein bei 88° schmelzendes Chlorid, $C^8H^4Cl^4O$, und aus letzterem neben diesem noch ein bei 47° schmelzendes Isomeres desselben. Diese beiden Chloride sind nur durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterschieden, während das Verhalten gegen chemische Agentien im Wesentlichen bei beiden das Gleiche ist. Chlorid, $C^8H^4Cl^4O$, Schmp. 88°; Sdp. 275°; monosymmetrisch, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Chlorid, $C^8H^4Cl^4O$, Schmp. 47°; monosymmetrisch (Krystallbeschreibung beider Chloride durch Bodewig, siehe Abhandlung). Versuche, die beiden Isomeren in einander zu verwandeln führten nicht zum Ziel. Beide Chloride schmelzen, selbst nachdem sie über ihren Schmelz-

1) Amer. Ch. J. 1, 413.
2) Ch. Z. 1880, 406.
3) Berl. Ber. 13, 417.

punkt erhitzt worden waren wieder bei 88° resp. 47°; das letzte Chlorid erhielt sich, einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig; beim Einwerfen eines Krystalles, Schmelzpunkt 88°, in das geschmolzene Chlorid, Schmp. 47°, löste sich dieser einfach in der Flüssigkeit auf und nach dem Erstarren zeigte die Masse wieder den Schmp. 47°. An physikalische Metamerie sei also hier nicht zu denken. Kochendes Wasser greift beide Chloride nicht, wässerige Kalilauge dieselbe nur langsam an; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Bildung von Phtalsäure und HCl, kochender Alkohol bildet Phtalsäureäthylester und alkoholisches Kali phtalsaures Kalium. Mit Phenol reagiren beide bei gewöhnlicher Temperatur, es entstehen HCl und Phtalsäurephenyläther (Phenolphtaleïn bildet sich aus dem bei 88° schmelzenden Chlorid nur wenig, aus dem andern reichlicher). Schon bei 70° beginnt die Einwirkung auf Anilin. Beide Chloride liefern dasselbe Anilid, Schmp. 152—153°, dessen Formel nach der Analyse $C^4H^4O(NC^6H^5)^2$ oder $C^8H^4O(NC^6H^5)(NHC^6H^5)^2$ zu sein scheint. Erwärmte, concentrirte Salzsäure spaltet das Chlorid in Phtalsäure und Anilin. Da die beiden Chloride nicht physikalisch metamer sein sollen, nimmt Verf. für das eine die Formel $C^6H^4\langle{}^{CCl^3}_{COCl}$, für das andere die Formel $C^6H^4\langle{}^{CCl^2}_{CCl^2}\rangle O$ an und leitet nun für das Phtalylchlorid die Formel $C^6H^4\langle{}^{CCl^2}_{CO}\rangle O$ ab, da nur dieses ein Chlorid der ersteren Formel zu liefern vermöge. Diese neue Formel des Phtalylchlorids lasse nun die Bildung des Phtalids, der Phtaleïne und des Phtalophenons leichter verstehen, während die Entstehung von Phtalsäure (äthyl und phenyl)äther aus Phtalylchlorid auch nicht unverständlich sei.

Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Anilin (Reaction sehr stürmisch) erhielt E. Keller[1]) das bei 204—205° schmelzende, in Nadeln krystallisirende *Phtalanil* (Laurent 1848), welches beim Verseifen mit KOH in Anilin und Phtalsäure zerlegt wird. Beim Nitriren liefert dieses *Phtal-p-nitranil*, $C^6H^4(C^2O^2)N(C^6H^4NO^2)$, (Nadeln, Schmp. 262°, gibt mit K^2CO^3 p-Nitrophenol und Phtalsäure) und *Phtal-o-nitranil*, $C^6H^4(C^2O^2)N(C^6H^4NO^2)$ (derbe Krystalle, Schmp. 188°, gibt mit Alkalilauge o-Nitrophenol und Phtalsäure). Unter gewissen Bedingungen scheint die o-Verbindung in vorwiegender Menge zu entstehen. Beide Nitroverbindungen wurden mit Zinn und Salzsäure reducirt und lieferten so zwei Amidover-

1) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1880.

bindungen: *Phtal-p-diamidobenzol*, $C^6H^4(C^2O^2)N(C^6H^4NH^2)$, Schmp. 263°, Nadeln; Chlorhydrat $C^{14}H^{10}N^2O^2$ HCl bildet Nadeln und Nitrat $C^{14}H^{10}N^2O^2HNO^3$, Spiesse, wurden durch Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt. *Phtal-o-diamidobenzol*, $C^{14}H^{10}N^2O^2 + H^2O$ oder $C^{14}H^{12}N^2O^3$, bildet kleine Krystalle, Schmp. 250—251°; löslich in Säuren und Basen, sowie Alkalicarbonaten; Chlorhydrat $C^{14}H^{12}N^2O^3$ HCl oder $C^{14}H^{10}N^2O^2$ HCl, schöne, spiessförmige Krystalle, beständiger als die p-Verbindung, verliert aber auch an der Luft Salzsäure. Beim Erhitzen scheint die o-Verbindung in eine *Anhydroverbindung* überzugehen.

Phtalylhydroxylamin wird nach Lassar Cohn [1]) dargestellt, indem man in eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter zeitweiliger Kühlung ein Gemenge von Phtalylchlorid und Na^2CO^3 in kleinen Portionen und mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, einträgt, bis in einer herausgenommenen Probe sich kein Hydroxylamin mehr nachweisen lässt. Von einer ausgeschiedenen rothen Masse wird abfiltrirt; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure (bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe) das Phtalylhydroxylamin ab. Die rothe Masse gibt an Na^2CO^3 noch mehr des Productes ab, welches dann aus der Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Das Phtalylhydroxylamin, $C^8H^5NO^3$ oder $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(OH)$, krystallisirt aus kochendem Weingeist in farblosen Nadeln oder Blättchen, ist wenig in Wasser, etwas in Aether und Benzol löslich, leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten mit rother Farbe löslich; Schmp. 230°. Beschrieben werden $C^8H^4NO^3K$ (aus alkoholischer Lösung rother Niederschlag), $C^8H^4NO^3Na$ (ebenso), $C^8H^4NO^3Ag$ (dunkelrother Niederschlag), Bleisalz (gelbrother Niederschlag und Ba-Salz $4(C^8H^4NO^3)^2Ba + BaCl^2$ (gelbrother Niederschlag). Ag-Salz gibt mit Jodäthyl den *Aethyläther*, $C^8H^4NO^3(C^2H^5)$, farblose Krystalle, Schmp. 103—104°, Erstarrungspunkt 85°, Sdp. 270°. Beim Erhitzen zersetzt sich Phtalylhydroxylamin hauptsächlich in Phtalsäureanhydrid, gleichzeitig entstehen N, NH^3 und andere Producte. Kocht man es mit alkoholischer Kalilauge so entsteht *Anthranilsäure* (interessant als indirecte *Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure)*; beim Erwärmen von Phtalylhydroxylamin mit alkoholischer Kalilauge (2 Mol.) auf dem Wasserbade entsteht das Kaliumsalz der *Hydroxylphtalaminsäure*, $C^8H^7NO^4$ oder $C^6H^4\langle{}^{COOH}_{CO_NHOH}$, deren Monokaliumsalz (Dikalium-

1) Ann. Ch. **205**, 295; Berl. Ber. **14**, 259.

salz war nicht zu erhalten) und neutrales Bleisalz, $C^8H^5NO^4Pb$, beschrieben werden. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung des Kaliumsalzes bleibt die Flüssigkeit klar und gibt, wie das Kaliumsalz, violette Eisenreaction, nach einigen Tagen scheidet sich aber Phtalylhydroxylamin ab, welches wie alle secundär substituirten Hydroxamsäuren mit Eisenchlorid farblos bleibt, während die primär substituirten Violettfärbung geben. Wässerige Kalilauge bildet anscheinend zuerst aus Phtalylhydroxylamin die Hydroxylphtalaminsäure und weiter Phtalsäure und Hydroxylamin. Die Aehnlichkeit des Phtalylhydroxylamins mit den Nitrolsäuren, welche beide die Gruppe N(OH) an einen zweiwerthigen Rest gebunden enthalten und beide als freie Säuren farblos, als Alkalisalze roth gefärbt sind, wird schliesslich vom Verf. hervorgehoben.

Durch Ueberleiten des Dampfes von *Phtalimid* mit Wasserstoff über stark erhitzten Zinkstaub hat S. Gabriel [1]) in Folge anscheinend complicirter Zersetzung eine kleine Menge einer Base, $C^{15}H^{11}N$ oder $C^{15}H^{12}N$ erhalten. In Wasser unlöslich, aus Alkohol in flachen Rhomben krystallisirend, Schmp. 99—100°; Chlorhydrat löslich, Chloroplatinat bräunlichgelber, feinnadeliger Niederschlag.

Bruno Beyer [2]) erwähnt in kurzer, vorläufiger Mittheilung, dass das aus Isophtalsäure und PCl^5 dargestellte Chlorid durch wässeriges Ammoniak in **Isophtalamid** (Schmp. 265°, weiss, fast unlöslich in allen Lössungsmitteln, mit Ausnahme siedenden Alkohols, der es ein wenig löst) übergeführt wird, welches beim Erhitzen mit P^2O^5 in *m-Dicyanbenzol* (Schmp. 156°) übergeht. Beim Nitriren von Isophtalsäure entsteht neben der schon von Fittig beschriebenen *Nitroisophtalsäure* (Schmp. 249°) eine in kleinen Nadeln krystallisirende, bei 260° schmelzende Isomere der letzteren.

Während J. Remsen [3]) früher eine *Sulfoisophtalsäure* beschrieb, welche er durch Oxydation von Sulfamin-m-toluylsäure erhalten hatte, welche O. Jacobsen [4]) als eine Sulfaminisophtalsäure angesehen hatte, theilen jetzt O. Jacobsen und H. Lönnies [5]) mit, dass sie durch Oxydation von α-Xylolsulfosäure [6]) (als Natriumsalz) mittelst $KMnO^4$ eine α-Sulfoisophtalsäure erhalten haben, welche mit Remsen's Säure, mit der sie nach ihrer Bildung identisch sein müsste, nicht übereinstimmt. J. R. nimmt in seiner

1) Berl. Ber. 18, 1684.
2) J. pr. Ch. [2] 22, 351.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 360; 1879, 373; 374.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 327.
5) Berl. Ber. 18, 1556.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 326.

Säure die Stellung $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{C}OOH)(\overset{4}{S}O^3H)$ an, und J. O. leitet für die *α*-Xylolsulfosäure die Stellung $C^6H^3(\overset{1}{C}H^3)(\overset{3}{C}H^3)(\overset{4}{S}O^3H)$ ab. Die letzte Säure sollte also bei ihrer Oxydation eine mit Remsen's Säure identische Sulfoisophtalsäure geben. Die neue, als ***α-Sulfoisophtalsäure*** bezeichnete Säure ist sehr hygroskopisch, krystallisirt mit 2 H^2O in farblosen, flachen Nadeln; Schmp. 235—240°. Beschrieben werden ferner: Monokaliumsalz + 2 H^2O, spröde, glasglänzende Nadeln; einfachsaures Ba-Salz + $3H^2O$; $AgNO^3$ fällt die Lösung der freien Säure oder des sauren Kaliumsalzes nicht. Im Anschluss hieran finde die Notiz Platz, dass Oscar Jacobsen [1]) nun zugesteht, dass die von ihm früher [2]) mit grösster Bestimmtheit für Sulfaminisophtalsäure erklärte Substanz, von der J. Remsen [3]) gezeigt hatte, dass sie eine *Anhydrosulfaminisophtalsäure* sei, wirklich die von J. R. ihr zugeschriebene Zusammensetzung besitze.

Durch Sulfurirung von Isophtalsäure erhielten Karl Heine [4]) und H. Lönnies [5]) die als *γ-Sulfoisophtalsäure*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{C}OOH)(\overset{5}{S}O^3H)$, bezeichnete Substanz. Beschrieben werden: Monokaliumsalz + 3 H^2O, Nadeln (K. H. und H. L.); Trikaliumsalz, Prismen (H. L.); Tribariumsalz + 8 H^2O, Nadeln (H. L.); Reactionen des Trinatriumsalzes gegen Salze der Mg, Zn, Mn, Co, Ni und Ag, $HgCl^2$ keine Fällung, $HgNO^3$, Cu- und Pb-Salze, Eisenchlorid (Fällungen). Beide Verf. beschreiben ferner die durch Schmelzen der Sulfosäure mit KOH entstehende *γ-Oxyisophtalsäure*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(\overset{3}{C}OOH)(\overset{5}{O}H)$, Nadeln, Schmp. 284—285°, sublimirbar, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, krystallisirt mit $2H^2O$. Beschrieben werden: Disilber- und Monosilber-Salz, Reactionen mit Lösungen einiger Salze. Diäthylester monokline Prismen, Schmp. 103°. Dimethylester, Nadeln, Schmp. 159—160°.

Dibromterephtalsäure, $C^6H^2Br^2(COOH)^2$. Entsteht bei der Oxydation von Dibromcymol (siehe dies) mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. auf 6 Thle. NO^3H und 12 Thle. H^2O). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in atlasglänzenden Blättchen, die bei 320° noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung und Schmelzung sublimiren. In kaltem H^2O

---

1) Berl. Ber. **18**, 1554.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 327; vgl. auch Berl. Ber. **12**, 2320.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 375; vgl. auch Berl. Ber. **18**, 351.
4) Berl. Ber. **18**, 491.
5) Berl. Ber. **18**, 703.

nicht, in heissem H^2O, Benzol, Ligroïn wenig löslich. Salze meist sehr löslich. Ba-Salz: + $2 H^2O$, kleine Nadeln, enthält bei 150° noch 1 Mol. H^2O (Ad. Claus und C. Wimmel [1])).

Nach kurzer, vorläufiger Mittheilung haben Friedel, Crafts und Bahlson [2]) durch Oxydation des Hexamethylbenzols die **Mellithsäure**, des Pentamethylbenzols die **Benzolpentacarbonsäure** und des Triäthylbenzols, neben Trimesinsäure, eine als **Isophtaloessigsäure** bezeichnete Säure $C^6H^3{\lessgtr}^{(COOH)^2}_{CH^2{-}COOH}$ erhalten.

M. Conrad [3]) berichtet über **Benzylmalonsäureester** und Hydrozimmtsäure. Der *Benzylmalonsäureester* siedet bei 300°; spec. Gew. 1,077 bei 15° gegen Wasser von 15°; die hieraus abgeschiedene *Benzylmalonsäure* bildet trikline Krystalle, Schmp. 117°; beim Erhitzen auf 180° verliert sie CO^2 und geht in *Benzylessigsäure* oder *Hydrozimmtsäure* über. M. Conrad und C. A. Bischoff [4]) zeigen, dass Benzylmalonsäureester beim Zusammenkommen mit Natriumäthylat und CH^3J den *Benzylmethylmalonsäureester*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^7H^7}{CH^3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC^2H^5}{COOC^2H^5}$, liefern; der Ester siedet bei 300°; spec. Gew. 1,064 bei 19° C. gegen Wasser von 15°. Daraus wurde durch Verseifen die *Benzylmethylmalonsäure*, Schmp. 135° und hieraus durch Erhitzen die *Benzylmethylessigsäure*, Sdp. 272°, Schmp. 37° erhalten. Zu dieser letzteren Säure gelangten Verff. ausserdem noch auf folgendem Wege: Methylacetessigester wurde durch Natriumäthylat und Benzylchlorid, andrerseits *Benzylacetessigester* (Sdp. 276°, spec. Gew. 1,036 bei 15,5° gegen Wasser von 16,5°) durch Natriumäthylat und CH^3J in *Benzylmethylacetessigester*, $\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\\CH^3CO\end{matrix}{>}C{-}COOC^2H^5$, verwandelt (leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. 287°, spec. Gew. 1,046, bei 23° gegen Wasser von 17,5°). Dieser Ester lieferte beim Verseifen mit höchst concentrirter Kalilauge neben einer geringen Menge Keton das Kaliumsalz der Benzylmethylessigsäure. Ein dritter und vierter Weg um zu dieser Benzylmethylessigsäure zu gelangen sind die Wasserstoffadditionen an die sowohl aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid, als auch aus Propionsäurebenzylester entstehende *Phenylcrotonsäure* [5]). Verff. haben die grösste Sorgfalt

1) Berl. Ber. **13**, 902.
2) Bull. soc. chim. **34**, 626; 635.
3) Ann. Ch. **204**, 174; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1879, 210.
4) Ann. Ch. **204**, 177; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1878. 345.
5) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 345.

darauf verwendet nachzuweisen, dass 1) die nach beiden Methoden entstehenden Phenylcrotonsäuren identisch sind; die freie Säure schmilzt bei 78° (nicht 82° wie früher angegeben), untersucht wurden ferner das Ag-, Ba-, K- und NH^4-Salz, ferner das Verhalten der Salzlösungen gegen eine Reihe von Metallsalzen; 2) die aus, nach beiden Methoden dargestellten, Phenylcrotonsäuren durch Wasserstoffaddition entstehenden Säuren unter sich und mit Benzylmethylessigsäure identisch sind. Alle nach den vier angegebenen Methoden dargestellten Säuren sieden bei 272° und schmelzen bei 37°. Verglichen wurden ferner die Löslichkeit der freien Säure, die Silbersalze und das Verhalten der Ammoniumsalze gegen Reagentien. Verff. leiten aus den hier beschriebenen Beziehungen der Säuren unter einander für die Benzylmethylessigsäure die Formel $\begin{matrix} C^6H^5_CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\rangle CH_COOH$ ab und daraus für die Phenylcrotonsäure die auch schon von Fittig[1]) aufgestellte Formel $C^6H^5_CH{=}\overset{}{\underset{CH^3/}{C}}H_COOH$.

Verff. besprechen ferner ausführlich den Verlauf der sog. Perkin'schen Reaction der Aldehyde auf Säureanhydride und die Constitution der Säuren $C^6H^5_C^nH^{2n-2}_COOH$.

Trimesinsäure wird nach C. Friedel und M. Balsohn[2]) durch Oxydation von Triäthylbenzol (siehe dies) gewonnen; die so dargestellte Säure zeigt indess kleine Abweichungen von der Beschreibung Baeyers[3]). Das Ba-Salz, $(C^9H^3O^6)^2Ba^3 + H^2O$ [4]), hält bei 150° noch sein H^2O zurück.

OXYSÄUREN.

Ueber *directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole* und aromatische Säuren berichten C. Senhofer und C. Brunner[5]). Aus Orcin erhielten Verff. durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat eine als *Paraorsellinsäure*, $C^8H^8O^4$, bezeichnete Substanz (Bariumsalz, $(C^8H^7O^4)^2Ba + 6\,H^2O$; Cu-Salz + $4\,H^2O$, Ag-Salz, basisches Ba-Salz werden beschrieben; Säure gibt beim Erhitzen leicht CO^2 ab und liefert Orcin), aus Pyrogallol eine *Isomere der Gallussäure*, *Pyrogallolcarbonsäure* genannt [lufttrockene Säure $3C^7H^6O^5 + H^2O$; Ba-Salz $(C^7H^5O^5)^2Ba + 5\,H^2O$, Ca-, K-, Na- und basisches Pb-Salz

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 184.
2) Bull. soc. chim. 34, 635.
3) Ann. Ch. Suppl. 7, 1.
4) Im Original steht $(C^9H^3O^6)^2Ba + H^2O$.
5) Wien. Ber. 80, II, 504 (vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 319); Wien. Monatsh. 1, 236; 468.

werden beschrieben] neben einer als *Gallocarbonsäure* bezeichneten *Trioxyphtalsäure* [lufttrockene Säure $C^8H^6O^7 + 3H^2O$; beschrieben werden Ba-, Ca- Ag- und K-Salz].

Salicylsäure erhielten W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson [1]) neben Essigester, Phenol und Essigsäure bei Einwirkung von *Natrium auf Phenylacetat* ($C^6H^5OC^2H^3O$). Ausserdem entstanden hierbei noch zwei Körper von unbekannter Structur; $C^{15}H^{12}O^3$, Schmp. 48°, in Alkohol löslich und $C^{18}H^{14}O^4$, Schmp. 138°, in Alkohol fast unlöslich. Kresylacetat liefert mit Natrium nicht Methylsalicylsäure sondern gleichfalls Salicylsäure.

Nach E. F. Smith's [2]) Angaben bildete sich beim dreistündigen Erhitzen von benzoësaurem Kupfer mit Wasser auf 180° oder von Benzoësäure mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung auf 220° eine kleine Menge Salicylsäure.

Die Abhandlungen folgender Autoren beziehen sich auf die *antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure:* A. Schultz [3]), H. Kolbe und E. v. Meyer [4]) (Abfertigung des Herrn W. Hempel) und E. v. Meyer [5]) (Erwiderung auf Herrn W. Hempel's Abwehr). H. Kolbe [6]) berichtet über die *zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure*, Ch. Livon [7]) über die *physiologische Wirkung der Salicylsäure* auf die Respiration, L. Weigert [8]) über den *Nachweis von Salicylsäure* in Wein und Fruchtsäften und E. Jahns [9]) über die *Bitterkeit der Lösungen von Salicylsäure* und Borax.

Aethylendisalicylsäureäthyläther, $C^2H^4(OC^6H^4COOC^2H^5)^2$, aus Aethylsalicylsäurenatrium und Aethylenbromid bei 120—130° entstehend. Dicke, bei 96—97° schmelzende Blättchen. Alkoholisches Kali verseift zu *Aethylendisalicylsäure*, $C^2H^4(OC^6H^4CO^2H)^2$, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, lange seideglänzende, bei 151—152° schmelzende Nadeln, die bei höherer Temperatur sich zersetzen. A. Weddige [10]).

Auf Veranlassung Hübner's [11]) hat C. Mensching [12]) durch Nitriren von Salicylanilid ein *α-Nitrosalicylanilid* dargestellt, das

1) Ch. Soc. J. 1880, 487; Berl. Ber. **13**, 1869.
2) Amer. Ch. J. **2**, 338.
3) J. pr. Ch. [2] **21**, 380.
4) J. pr. Ch. [2] **21**, 385.
5) J. pr. Ch. [2] **22**, 108.
6) J. pr. Ch. [2] **21**, 443; **22**, 112.
7) Compt. rend. **90**, 321.
8) Z. anal. Ch. **19**, 45.
9) Ph. Z. Russl. **19**, 263.
10) J. pr. Ch. [2] **21**, 127; Berl. Ber. **13**, 572.
11) Vgl. im Anschluss an: Jahresber. f. r. Ch. 1879, 388—392.
12) Berl. Ber. **13**, 462.

bei 224° schmilzt. Aus denselben lässt sich durch Behandlung mit Alkalien die *α-m-Nitrosalicylsäure* darstellen, deren Bariumsalz die Formel $(\overset{3}{C^6H^3NO^2}\cdot\overset{2}{OH}\cdot\overset{1}{COO})^2Ba + 4\,aq$ hat.

Aus o-Nitroanilin, Salicylsäure und Phosphorchlorür erhielt C. M. *Salicyl-o-nitranilid*, welches in Benzol leicht, in Alkohol und Petroleum schwer und in Wasser unlöslich ist. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleum krystallisirt es in gelben Tafeln; es ist eine schwache Säure. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus dieser Verbindung ein *Anhydrid*, welches bei 222,5° C. schmilzt. Diese Verbindung ist in Benzol schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich; ihre Formel ist: $C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C\text{–}C^6H^4OH$. Sie ist eine schwache Base. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich; das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer und in Alkohol leicht löslich.

Ueber die *Nitrirungsprodukte der m-Chlorsalicylsäure*, welche E. F. Smith und G. K. Peirce [1]) erhielten, ist bereits im vorigen Jahrgang [2]) berichtet worden.

Zur Kenntniss des **Oxybenzamids** theilt Ludwig Schulerud [3]) mit, dass sich dasselbe leicht beim längern Stehen des Oxybenzoësäureäthers mit concentrirter Ammoniaklösung bildet. Es stellt dünne, farblose Blättchen vom Schmp. 167° (uncorr.) dar, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Der *Methylester der* **Mandelsäure**, aus Silbersalz und CH^3J, krystallisirt in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen, Schmp. 47—48° (A. Breuer und Th. Zincke [4])).

Nitro-**Oxymethyltoluylsäure**, $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)COOH$, vgl. auch bei p-Xylenolmethyläther und unter den Derivaten des Thymols und Carvacrols.

Bei der Fortsetzung der Versuche [5]) über *Hydroxylirung durch direkte Oxydation* erhielt Richard Meyer [6]) im Verein mit Albert Baur eine **Oxypropylsulfobenzoësäure** durch Oxydation von sulfocymolsaurem Kalium mittelst Kaliumpermanganat. Das Kalisalz derselben krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln oder grossen rhombischen Tafeln und hat die Formel: $C^6H^3\begin{cases}SO^3K\\COOK\\C^3H^6OH\end{cases} + aq.$

1) Berl. Ber. **18**, 34.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 386.
3) J. pr. Ch. [2] **22**, 288.
4) Berl. Ber. **18**, 636.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 369; 1879, 379.
6) Berl. Ber. **18**, 1495.

Beim Eindampfen des Salzes mit Salzsäure findet eine Wasserabspaltung statt, es entsteht das Kalisalz einer ungesättigten Säure: $C^6H^3\begin{matrix}-SO^3H\\-COOH\\-C^3H^5\end{matrix}$. Den Gegensatz in diesem Verhalten des Cymols (normalen Propyltoluol) und des normalen Propylbenzols erklären die Verff. durch Annahme einer molekularen Umlagerung, welche der Oxydation vorangeht und welche bekanntlich gerade in der Cymolreihe schon öfters beobachtet wurde [1]). — Das Cymol selbst liefert durch Oxydation mit $KMnO^4$ nur schwierig *Terephtalsäure*. Oxydirt man die Cymolsulfosäure mit Salpetersäure, so resultirt eine *p-Toluylsulfosäure*, welche, aus ihrem Bleisalz mittelst H^2S abgeschieden und aus Wasser krystallisirt, die Formel $C^6H^3\begin{matrix}-COOH\\-SO^3H\\-CH^3\end{matrix}$ + $2H^2O$ besitzt; sie bildet kleine, nicht hygroskopische Nadeln. Das Kaliumsalz krystallisirt mit $1^1/_2$ H^2O, das Magnesiumsalz mit $7H^2O$, das Bariumsalz mit $4H^2O$, das Bleisalz mit $3^1/_2$ H^2O und das Silbersalz mit $1H^2O$. Das *Amid* krystallisirt mit $^1/_2$ H^2O in langen, feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 218°. Diese Säure scheint mit der von Fischli [2]) beschriebenen identisch zu sein. — *Zimmtsäure*, mittelst $KMnO^4$ oxydirt, gibt entweder *Benzaldehyd* oder *Benzoësäure*, je nach den äusseren Umständen. — *Mandelsäure* C^6H^5_CH(OH)_COOH wird durch MnO^4K in *Benzoylameisensäure* übergeführt.

Emil Erlenmeyer [3]) hat die **Phenyl-α-milchsäure** aus Phenyläthylaldehyd, Cyanwasserstoff und Salzsäure dargestellt [4]). Dieselbe schmilzt bei 97—98°, und ist in Wasser, ebenso wie ihr Zinksalz, schwerer löslich als die Glaser'sche [5]) Phenylmilchsäure (vom Schmp. 93°), welch' letztere nach ihrem ganzen Verhalten und ihren Zersetzungsprodukten (grösstentheils Zimmtsäure, etwas Styrol und Styrolzimmtsäure [6]), und geringe Mengen von CO^2) als *Phenyl-β-milchsäure* aufzufassen ist [7]). — Mit verdünnter H^2SO^4 auf 200° erhitzt, gibt die *α-Säure* ein Condensationsprodukt von der Formel $C^{24}H^{20}O^2$; beim trocknen Erhitzen über 130° wird sie in Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure gespalten. Bezüglich der aus dieser Thatsache gezogenen theoretischen Consequenzen (betr. die Con-

1) Berl. Ber. 5, 749; 11, 369.
2) Berl. Ber. 12, 615.
3) Berl. Ber. 13, 303.
4) Vgl. auch Berl. Ber. 12, 1607.
5) Vgl. auch Ann. Chem 147, 96.
6) Berl. Ber. 12, 1739; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 416.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 415.

stitution der Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Zimmtsäure) muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Einer zweiten, ebenfalls an theoretischen Betrachtungen reichen, aber wenig thatsächlich Neues bietenden Abhandlung E. Erlenmeyer's [1]) über die *Phenylbrommilchsäuren* ist zu entnehmen, dass E. E. seine Versuche [2]) über die Einwirkung von siedendem Wasser auf Phenyldibrompropionsäure und der daraus entstandenen Phenylbrommilchsäure, sowie über die Einwirkung von Natriumamalgam auf letztere Säure, wiederholt und dieselben vollkommen bestätigt gefunden hat. Zugleich diskutirt der Verf. die Angaben Glaser's [3]) und spricht seine Ansicht dahin aus, dass: 1) Glasers *Phenyloxyacrylsäure* (entstanden durch Behandlung von Phenylbrommilchsäure mit alkoholischem Kali) eine wahre Oxysäure sei; dass aber 2) der durch Destillation der freien Phenyloxyacrylsäure erhaltene und von Glaser für *Oxystyrol* gehaltene Körper nichts als *Phenyläthylaldehyd* sei, wie dies auch A. Baeyer vor einiger Zeit bereits Ihm mitgetheilt habe. — Der Aldehyd hat die Formel: $C^6H^5_CH^2_CHO$. Man erhält ihn nach E. E. am besten durch Destillation von 1 Mol. Phenylbrommilchsäure mit $^1/_2$ Mol. kohlensaures Natron und 15 Gewichtstheilen Wasser.

Hydratropasäure $C^6H^5_CH\left\langle{CH^3 \atop COOH}\right.$ gibt nach A. Ladenburg und L. Rügheimer [4]) durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kali nicht Tropasäure, sondern *Atrolactinsäure* (Schmp. 93,5—94°; aus Ligroïn in farblosen Nadeln krystallisirend). Hiernach halten A. L. und L. R. die Formel: $C^6H^5_C\left\langle{CH^3 \atop {OH \atop COOH}}\right.$ für Atrolactinsäure wahrscheinlicher als die von Fittig und Wurster [5]) angegebene: $C^6H^5_CH\left\langle{CH^2OH \atop COOH}\right.$. Ebenso wäre nach A. L. und L. R. die *Tropasäure* als $C^6H^5CH\left\langle{CH^2OH \atop COOH}\right.$ aufzufassen und nicht als $C^6H^5_C\left\langle{CH^3 \atop {OH \atop COOH}}\right.$, wie Fittig und Wurster angeben. — Durch Destillation mit concentrirter Salzsäure und Abtreiben mit Wasserdämpfen spaltet sich die Atrolactinsäure in Wasser und *Atropasäure:*

1) Berl. Ber. **13**, 305.
2) Vgl. Zeitschr. f. Chemie 1864, 546.
3) Ann. Ch. **147**, 98.
4) Berl. Ber. **13**, 373.
5) Ann. Ch. **195**, 145; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 417.

$C^6H^5-C\begin{smallmatrix}=CH^2\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$. (Atrolactinsäure und Glasers Phenylmilchsäure können also nicht identisch sein, wie Fittig [1]) vermuthete.) Durch Addition von 1 Mol. unterchloriger Säure geht die letztere über in *Chlortropasäure:* $C^6H^5-CCl\begin{smallmatrix}CH^2OH\\ COOH\end{smallmatrix}$. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer dagegen in kaltem Benzol und besitzt den Schmp. 128—130°. In stark alkalischer Lösung wird sie durch Zinkstaub und Eisenfeile reducirt zu *Tropasäure*: Damit ist es also gelungen die Hydratropasäure, Atrolactinsäure, Atropasäure und Tropasäure der Reihe nach in einander überzuführen. In einer zweiten Abhandlung [2]) theilen A. L. und L. R. die **Synthese der Atropasäure** und somit auch der *Tropasäure* mit. Die Verff. gingen vom *Dichloräthylbenzol* $C^6H^5-CCl^2-CH^3$ aus, welches sie nach Angaben Friedels [3]) durch Einwirkung von PCl^5 auf Acetophenon darstellten. Zur Reinigung wurde das aus 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. PCl^5 erhaltene Reactionsprodukt in Wasser gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Das ölige Chlorid wurde dann abgehoben und so verwendet. A. L. und L. R. digerirten nun die aus 20 gr Acetophenon erhaltene Chloridmenge mit 16 gr KCN und 160 gr 50 %igem Alkohol 48 Stunden lang, zuletzt unter gelindem Erwärmen. Nach dem Abtreiben des Alkohols, Kochen mit viel überschüssigem $Ba(OH)^2$, Ansäuren mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde ein Oel erhalten, welches nach weiterer Reinigung eine Krystallmasse lieferte. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn resultirten kleine säulenförmige Krystalle vom Schmp. 59,5—62°, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Die Verff. bezeichnen sie (unter Vorbehalt weiteren experimentellen Nachweises) als *äthylirte Atrolactinsäure:* $C^6H^5C\begin{smallmatrix}CH^3\\ OC^2H^5\\ COOH\end{smallmatrix}$. Diese Säure geht durch Kochen mit concentrirter Salzsäure (3 Vol. rauchende Säure spec. Gew. 1,19 und 1 Vol. Wasser) noch leichter als Atrolactinsäure selbst in *Atropasäure* über. Die so erhaltene Atropasäure zeigt in reinem Zustand den Schmp. 105,5—107,5°, zeigt ferner die charakterischen Krystallisationsformen der gewöhnlichen Atropasäure und geht bei längerem Kochen mit Wasser in *Isatropasäure* über. Aus der Atropasäure wird dann auf dem oben angegebenen Wege *künstliche Tropasäure dargestellt.*

---

1) Ann. Chem. **195**, 155.
2) Berl. Ber. **13**, 2041.
3) Bull. soc. chim. 1858 **1**, 3; Berl. Ber. **8**, 396.

Die **Oxymesitylensäure** Fittig's entsteht bemerkenswerther Weise quantitativ beim Schmelzen des mesitylendisulfosauren Kalis (siehe dies) mit KOH (auch NaOH). Das *Bariumsalz*, weiche seideglänzende Blättchen, enthält 6 Mol. H^2O, während F. ein solches mit $5 H^2O$ als harte Blätter beschreibt (L. Barth und J. Herzig[1])). Zwischenprodukte entstehen beim Schmelzen nicht.

E. Baumann[2]) zeigt, dass **Hydro-p-cumarsäure** und wahrscheinlich auch *p-Oxyphenylessigsäure* (α-Homo-p-oxybenzoësäure) im normalen menschlichen Harn enthalten ist. Um zu erfahren ob etwa die letztere Säure aus einem Homologen des Tyrosins entstehe, ähnlich wie die Hydro-p-cumarsäure aus Tyrosin bei der Fäulniss, wurde die Darstellung eines Homologen des Tyrosins aus Harn versucht, jedoch ohne Erfolg. Ferner wurde constatirt, dass die einem Menschen eingegebene Hydro-p-cumarsäure im Organismus zum grössten Theile verschwindet, zu einem sehr kleinen Theil unverändert, zu einem weiteren kleinen Theil in Form eines Phenols im Harn ausgeschieden wird. Es scheint daher, dass die *p-Oxyphenylessigsäure* kein Zwischenprodukt bei der Zersetzung der Hydro-p-cumarsäure durch Fäulniss, bei welcher bekanntlich in letzter Linie p-Kresol[3]) entsteht, ist; ebenso ist es unwahrscheinlich, dass die Hydro-p-cumarsäure ein Zwischenprodukt der Zersetzung des Eiweisses auf den Weg zur Bildung von p-Oxyphenylessigsäure ist. Auch über *Skatol-* und *Indobildung* macht E. B. einige Bemerkungen.

E. v. Lippmann und R. Lange[4]) haben die **Oxycuminsäure** ausführlich untersucht. Sie stellten zunächst durch Oxydation von rohem Cuminol mittelst HNO^3 *Cuminsäure* (Schmp. 114°) dar, nitrirten diese in der Kälte und reducirten die Nitrocuminsäure (Schmp. 158°). Die Reduction geschah entweder mittelt H^2S in ammoniakalischer Lösung oder durch längeres Kochen mit Salzsäure. Die im ersten Falle mittelst Essigsäure, im zweiten mittelst Natronlauge frei gemachte *Amidocuminsäure* schied sich in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen aus. Die reine Säure (aus Wasser umkrystallisirt) schmilzt bei 129°. — Das Silbersalz ist ein weisser flockiger, im Dunkeln beständiger Niederschlag, das Zinksalz krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln. — Erhitzt man äquivalente Mengen der Amidosäure mit Jodäthyl auf 105° so erhält man das jodwasserstoffsaure Salz der *Aethylamido-*

1) Wien. Monatsh. **1**, 807.
2) Berl. Ber. **18**, 279; Z. phys. Ch. **4**, 304.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 349.
4) Berl. Ber. **18**, 1660; Wien. Monatsh. **1**, 216.

cuminsäure, welche aber bei dem Versuche sie mittelst Alkalien abzuscheiden in eigenthümlicher Weise zersetzt wird. Es entsteht nämlich eine stickstofffreie Säure, welche ein himbeerrothes, in Wasser sehr schwer lösliches, bei 140° schmelzendes, krystallinisches Pulver darstellt und wahrscheinlich *Aethyloxycuminsäure* [1]) ist. Ihr Silbersalz ist ein rother, am Licht sich schwärzender, ihr Kalisalz ein rother in Nadeln krystallisirender Niederschlag. Die *Oxycuminsäure* wird durch wiederholtes Einleiten von NO in eine ganz neutrale Lösung des Nitrats oder Chlorhydrats der Amidosäure, oder auch einfach in eine wässrige Lösung der Amidosäure, dargestellt. In sauren Lösungen (wie Cahours angibt [2])) entsteht nach E. v. L. und R. L. als Nebenprodukt eine bei 172° schmelzende Säure [1]). Die reine Oxycuminsäure bildet farblose Prismen vom Schmp. 138—140°. Das Bleisalz ist hellgelb, das Silbersalz farblos. Das Cadmiumsalz ist in Aether löslich. Diese Oxycuminsäure ist mit der von Barth [3]) aus Thymol dargestellten Thymooxycuminsäure (Schmp. 141°) völlig identisch. Nach der Ansicht von E. v. L. und R. L. ist demnach die Formel: $C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (3) \\ C^3H^7 & (4) \end{cases}$ für Ihre und v. B.'s Säure als sicher anzunehmen.

Nitro-Oxymethylpropylbenzoësäure, $C^6H^2(C^3H^7)(OCH^3)COOH$, vgl. Derivate des Carvacrols.

Ueber isomere **Oxyuvitinsäure** liegen (sich zum Theil widersprechende) Angaben vor von C. Böttinger [4]) und Oscar Jacobsen [5]). C. B. bezeichnet seine Säuren als α- = und β-Säure und erhält sie durch Reduktion der beiden Nitrouvitinsäuren und Hydroxylirung der erhaltenen Amidosäuren durch HNO^2. Die *α-Säure* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt gegen 278° unter Zersetzung. Sie ist fast unlöslich in siedendem Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Der *Dimethyläther* krystallisirt aus heissem wässrigem Alkohol in langen Nadeln oder glänzenden Blättchen und schmilzt bei 129—130°; er ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die *β-Säure* ist ebenfalls in siedendem Benzol und Petroleumäther fast unlöslich, leichter dagegen in siedendem Chloroform. O. J. bezeichnet seine Säuren als *o-p- und Di-o-oxyuvitinsäure*. Erstere wird durch Schmelzen von Mesitol oder o-Oxymesitylensäure mit

---

1) Die Verff. behalten sich eine ausführliche Untersuchung derselben vor.

2) Ann. chim. phys. [3] 53, 322.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 396.

4) Berl. Ber. 18, 1933 und 2345.

5) Berl. Ber. 18, 2050.

Kali erhalten, letztere auf dieselbe Weise aus Sulfaminuvitinsäure. Die *Di-o-säure* ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und bildet lange, baumförmig gruppirte Nadeln, welche bei ca 230° erweichen und sich zersetzen. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Säure zum Theil unzersetzt sublimirbar. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird p-Kresol abgespalten. Der *Dimethyläther* schmilzt bei 79° C. — Die *o-p-Säure* ist dagegen selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, bildet derbe, kleine, rhomboëderähnliche Krystalle, erweicht und schmilzt bei 280—290° unter Zersetzung und ist ebenfalls bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Durch Salzsäure wird o-Kresol abgespalten. Der *Dimethyläther* schmilzt bei 128°. Es ist also keine dieser beiden Säuren mit denjenigen Böttingers ganz in Einklang zu bringen. C. B. will seine α-Säure mit der o-p-Säure O. J.'s als identisch angesehen wissen; betreffs der Diskussion über Identität oder Nichtidentität müssen wir indessen auf die oben citirten Abhandlungen selbst hinweisen.

M. Conrad [1]) gelangte bei der Fortsetzung seiner Versuche über die Synthesen mittelst Malonsäureester zu einer neuen *Synthese der Zimmtsäure und Phenylmilchsäure.* Bringt man zu einer gut abgekühlten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat 1 Mol. Chlormalonsäureester (Sdp. 222°) so entsteht *Natriumchlormalonsäureester:* $\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$, welcher durch Digestion (gegen Ende der Operation auf dem Wasserbade) mit 1 Mol. Benzylchlorid glatt in *Benzylchlormalonsäureester* $\begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ Cl \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$ übergeführt wird. Nach dem Verseifen dieses Esters mit Kalilauge scheidet sich beim Ansäuren mit Salzsäure krystalline *Zimmtsäure:* $C^6H^5_CH{=}CH_COOH$, ab, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Schmp. 132°). Aus dem mit $NH^4(OH)$ neutralisirten Filtrat erhält man durch Fällen mit $CaCl^2$ ein Kalksalz. Die aus demselben durch HCl abgeschiedene und durch Umkrystallisiren gereinigte Säure besitzt die Formel: $\begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ HO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ = **Benzylhydroxymalonsäure.** Sie schmilzt bei 143° und geht dabei unter CO^2-Abspaltung in *Phenylmilchsäure* über, welche mit der Phenyl-α-milchsäure Erlenmeyers [2]): $C^6H^5_CH^2_C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$

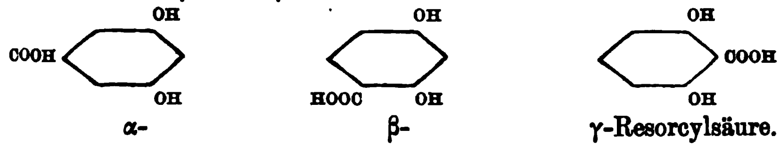
1) Berl. Ber. **18**, 2159. 2) Berl. Ber. **18**, 303; vgl. pag. 371.

identisch ist und wie diese den Schmp. 98° besitzt. — Beim Erwärmen des Natriumchlormalonsäureesters für sich, entsteht *Dicarbontetracarbonsäureester:* $C{=}C\begin{smallmatrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{smallmatrix}$ derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol löslich und bildet gut ausgebildete monokline Prismen, welche bei 57° schmelzen und bei 328° unter theilweiser Zersetzung sieden. — M. C. will die Zersetzungsprodukte desselben näher studiren.

Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf **Protocatechusäure** von Max Gruber [1]).

Die auffallende *Bildung von Protocatechusäure* [2]) beim Schmelzen von α-Phenoldisulfosäure (siehe diese) mit NaOH ist für die Natronschmelze charakteristisch; KOH erzeugt sie nicht (L. Barth und M. v. Schmidt [3])).

Ueber *Abkömmlinge des Resorcins* veröffentlichen Ferd. Tiemann und A. Parisius [4]) ausführlich Ihre interessanten Versuche. Die Verff. schlagen vor, die drei isomeren, von dem *Resorcin* sich ableitenden Dioxybenzoësäuren, zum Unterschiede von den übrigen Isomeren, *Resorcylsäuren* oder *Resorcincarbonsäuren* zu nennen, und sie als α-, β- und γ-Säure zu unterscheiden.



α- β- γ-Resorcylsäure.

Es sind also die seither dargestellten hierher gehörigen Dioxybenzoësäuren in folgender Weise zu bezeichnen:

I. Die von Barth und Senhofer [5]) aus α-Disulfobenzoësäure dargestellte α-Dioxybenzoësäure ist **α-Resorcylsäure** $C^6H^3\begin{smallmatrix}OH & (1)\\OH & (3)\\COOH & (5)\end{smallmatrix}$.

II. Die von Ascher [6]) aus p-Nitrotoluolsulfosäure, von Blomstrand [7]) aus Toluoldisulfosäure, von Tiemann und Reimer [8]) aus Umbelliferon und Resorcylaldehyd, von Senhofer und Brunner [9]) aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak (schwierig lösliche der

1) Wien. Ber. **79**, II 119; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 396.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 316.
3) Wien. Ber. **79**, II 633.
4) Berl. Ber. **13**, 2354.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 319.
6) Ann. Chem. **161**, 7.
7) Berl. Ber. **5**, 1088.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 421.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 319.

beiden Säuren) dargestellten Dioxybenzoësäuren sind nach sorgfältigen vergleichenden Untersuchungen identisch und als β-*Resorcylsäure* $C^6H^3\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OH)}\overset{4}{(COOH)}$ zu bezeichnen.

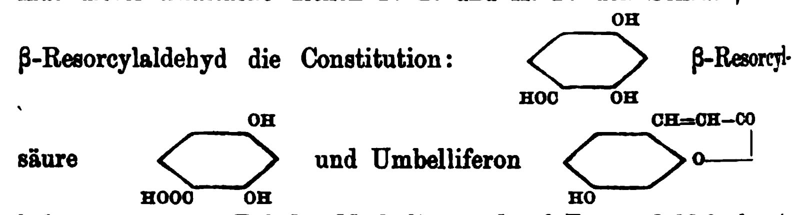
III. Die leicht lösliche der beiden von Senhofer und Brunner[1]) aus Resorcin und kohlensaurem Ammoniak erhaltenen Dioxybenzoësäuren ist γ-*Resorcylsäure* $C^6H^3\begin{matrix}-OH & (1)\\ -OH & (3)\\ -COOH & (2)\end{matrix}$. Auf die theoretischen Betrachtungen der Versuche, durch welche die angegebenen Constitutionsformeln, insbesondere die Constitution der β-Resorcylsäure, controlirt und sicher festgestellt werden, können wir bei der Tendenz dieser Berichte nicht näher eingehen; wir referiren deshalb nur über das Thatsächliche und verweisen im übrigen auf die Abhandlung selbst. Der Uebersichtlichkeit halber sind manche Verbindungen, über welche bereits früher berichtet wurde, hier nochmals kurz angeführt. — β-*Resorcylsäure*, $C^6H^3\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OH)}\overset{4}{(COOH)}$, durch vorsichtiges Schmelzen von 1 Th. Resorcylaldehyd mit 10 Th. Kalihydrat bei 160—190° erhalten, bildet glänzende Nadeln, deren Krystallwassergehalt je nach den Krystallisationsbedingungen schwankt. Sie schmilzt, nach dem Trocknen bei 100°, bei 204—206° und zerfällt dabei in Resorcin und CO^2. Ihre wässrige Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 eine rein rothe Färbung. — Die *Methyläther des Resorcins*[2]) erhält man am besten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumsalze des Resorcins in methylalkoholischer Lösung. Man trennt die beiden Aether durch 10 %ige Natronlauge, in welcher der Monomethyläther sich löst, während der Dimethyläther nicht gelöst wird. — *Monomethylresorcin* $C^6H^4\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OCH^3)}$ wird aus der alkalischen Lösung durch Ansäuren und Ausschütteln mit Aether gewonnen und durch fraktionirte Destillation gereinigt (Ausbeute ca 23 % des Resorcins). Farblose, ölige Flüssigkeit, a. d. Luft gelb werdend, bei 243—244° siedend. In heissem Wasser ziemlich löslich, in Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss. Die wässrige Lösung gibt mit Fe^2Cl^6 eine schwach violette Färbung. Der *reine* Aether ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, reichlich aber bei Gegenwart des Dimethyläthers. — *Tribrommonomethylresorcin*, $C^6HBr^3\overset{1}{(OH)}\overset{3}{(OCH^3)}$ bildet feine weisse, bei 104° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn lösliche und in Wasser

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 319. 2) Vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1877, 316.

unlösliche Nadeln. — *Monomethylresorcinschwefelsaures Kalium*, $C^6H^4(\overset{1}{O}CH^3)(\overset{3}{O}SO^3K)$, aus 5 Th. Monomethylresorcin und 2,25 Th. Kalihydrat (in wenig Wasser gelöst) und 5,2 Th. Kaliumpyrosulfat, bildet weisse, in Wasser und heissem Alkohol lösliche Blättchen, welche durch Säuren leicht zersetzlich sind. — *Dimethylresorcin*, $C^6H^4(\overset{1}{O}CH^3)(\overset{3}{O}CH^3)$. Seine Darstellung ist oben angegeben. Der Aether bildet eine leicht bewegliche aromatische Flüssigkeit, welche bei 214° siedet und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. *Dibrommethylresorcin*, $C^6H^2Br^2(\overset{1}{O}CH^3)(\overset{3}{O}CH^3)$ bildet dünne Nadeln, welche allmählig zu einem Pulver zerfallen und bei 141° schmelzen; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Die *Aldehydabkömmlinge des Monomethylresorcins* werden am besten erhalten, wenn man 5 Th. Monomethylresorcin und 80 Th. Natriumhydrat in 500 Th. Wasser löst und unter allmähligem Zufügen von 80 Th. Chloroform 4½—5 Stunden am Rückflusskühler kocht. Die gebildeten Aldehyde werden aus der Reaktionsmasse durch Ansäuren mit H^2SO^4, Ausschütteln mit Aether und Fällen mittelst wässrigen Natriumbisulfits isolirt und, nachdem man sie aus der Doppelverbindung durch abermaliges Ansäuren mit H^2SO^4 und Ausschütteln mit Aether frei gemacht hat, folgendermassen getrennt: Der vier Aldehydverbindungen enthaltende Abdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wird mit Wasserdämpfen destillirt: Produkt *a* bleibt im Kolben zurück. Die übergegangenen Verbindungen werden mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Der Rückstand wird mit kaltem Ligroïn ausgezogen: Produkt *b* bleibt zurück. Von den im Ligroïn gelösten Körpern ist der eine *c* in siedendem Wasser löslich, der andere *d* unlöslich. *o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH^3)(\overset{4}{O}H)$ ist das Produkt *a*. Er bildet nnch dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, glänzende Blättchen, welche bei 153° schmelzen, ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, weniger in siedendem Wasser, Benzol und Ligroïn und gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung. *p-Methoxysalicylaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}CH^3)$ bildet das Produkt *d*. In reinem Zustand stellt der Aldehyd weisse, glänzende bei 62—63° schmelzende Blättchen dar, welche sehr leicht flüchtig sind. Er riecht sehr angenehm aromatisch, ist in Ligroïn, Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Wasser aber fast unlöslich und gibt mit Eisenchlorid eine rothviolette, mit Alkalilaugen und Ammoniak eine

tiefgelbe Färbung. — Das Produkt *b* ist *α-Monomethylresorcindialdehyd*, $C^6H^2(COH)^2(OH)(OCH^3)$: Weisse Nadeln vom Schmp. 179°; löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig fast unlöslich in Ligroïn. Durch Natronlauge und Ammoniak tritt eine schwachgelbe, durch Eisenchlorid eine braunrothe Färbung ein. *β-Monomethylresorcindialdehyd* (Produkt *c*). Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 88—89°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, in kaltem Wasser nur schwierig, in heissem leichter löslich. — Diese Aldehyde zeigen weitere charakteristische Unterschiede im Verhalten ihrer schwach ammoniakalischen Lösungen gegen Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat. — o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd und β-Resorcylaldehyd liefern beide bei der Behandlung mit Kalihydrat und Jodmethyl ein und denselben *Dimethyl-β-resorcylaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH^3)(\overset{4}{O}CH^3)$, als einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslichen, bei 68—69° schmelzenden Körper, welcher mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gibt. — Aus dieser Thatsache ziehen F. T. und A. P. den Schluss, dass:

β-Resorcylaldehyd die Constitution: β-Resorcylsäure und Umbelliferon



haben müssen. — Bei der Methylirung des β-Resorcylaldehyds entstehen stets auch grössere Mengen von *p-Methoxysalicylaldehyd* und sehr kleine Mengen von *o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd* [1]). Beide Verbindungen sind isomer mit *Vanillin*, welches also nach F. T. und A. P. als *m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd* aufzufassen ist. — Für die beiden oben erwähnten isomeren *Methylresorcindialdehyde* sollen die Constitutionsformeln noch festgestellt werden. — *Aceto-methoxy-p-oxybenzaldehyd*, $C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}CH^3)(\overset{4}{O}C^2H^3O)$, entsteht leicht durch Einwirkung von Acetanhydrid in ätherischer Lösung auf das Kaliumsalz des bezüglichen Aldehyds. Der acetylirte Aldehyd bildet büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 86°, welche unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sind. Beim direkten Acetyliren des Aldehyds entsteht die Verbindung: $C^6H^3[\overset{1}{C}H(OC^2H^3O)^2](\overset{2}{O}CH^3)(\overset{4}{O}C^2H^3O)$. Oxy-

1) Vergleiche oben.

dirt man den Acet-o-methoxy-p-oxybenzaldehyd in Wasser suspendirt, mittelst sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung, so entsteht: *o-Methoxy-p-oxybenzoësäure* [1]), $C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{OCH^3})(\overset{4}{OH})$, welche leicht in Wasser löslich und nur schwierig krystallisirbar ist. Sie gibt mit Fe^2Cl^6 keine Farbenreaktion. Die isomere *p-Methoxysalicylsäure,* $C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{OH})(\overset{4}{OCH^3})$, lässt sich nicht aus dem entsprechenden Aldehyd auf diese Weise darstellen. Lässt man aber auf das sekundäre Natriumsalz der β-Resorcylsäure in methylalkoholischer Lösung Jodmethyl einwirken, so entsteht im wesentlichen der primäre Aether $C^6H^3(\overset{1}{COOCH^3})(\overset{2}{OH})(\overset{4}{OCH^3})$, welcher beim Verseifen mit Kalilauge das Kalisalz der *p-Methoxysalicylsäure* liefert. Diese Säure wird in weissen, bei 154° schmelzenden Nadeln erhalten, ist schwierig löslich in kaltem Wasser, leicht aber in heissem, sowie in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Ihr Bleisalz und Silbersalz sind weisse in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge. Das neutrale Bariumsalz ist leicht löslich, ein basisches schwer löslich in Wasser. — Behandelt man das tertiäre Natriumsalz der β-Resorcylsäure in dieser Weise, so entstehen nur kleine Mengen des correspondirenden tertiären Methyläthers, welcher beim Verseifen in *Dimethyl-β-resorcylsäure:* $C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{OCH^3})(\overset{4}{OCH^3})$ übergeht. Diese Säure entsteht aber leicht durch Oxydation des Dimethyl-β-resorcylaldehyds mittelst Kaliumpermanganat in sehr verdünnter wässriger Lösung. Sie bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 108°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln; das Bleisalz bildet einen weissen krystallinen, das Kupfersalz einen blaugrünen, amorphen Niederschlag. Das Zinksalz ist ziemlich löslich, Barium- und Calciumsalz sind leicht löslich in Wasser. — Uebersicht der Verbindungen:

β-Resorcylsäure:

$C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{OH})(\overset{4}{OH})$ Schmp. 204—206°.

p-Methoxysalicylsäure	o-Methoxy-p-oxybenzoësäure
$C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{2}{OH})(\overset{4}{OCH^3})$	$C^6H^3(\overset{1}{COOH})(\overset{4}{OH})(\overset{2}{OCH^3})$
Schmp. 154°.	

1) Diese Säure soll noch genauer untersucht werden.

Dimethyl-β-resorcylsäure
$C^6H^3(\overset{1}{C}OOH)(O\overset{2}{C}H^3)(O\overset{4}{C}H^3)$
Schmp. 108°.

β-Resorcylaldehyd
$C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$ Schmp. 134—135°.

p-Methoxysalicylaldehyd
$C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{2}{O}H)(O\overset{4}{C}H^3)$
Schmp. 62—63°.

o-Methoxy-p-oxybenzaldehyd
$C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(\overset{4}{O}H)(O\overset{2}{C}H^3)$
Schmp. 153°.

Acet-o-methoxy-p-oxybenzaldehyd
$C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H^3)(O\overset{4}{C}{}^2H^3O)$
Schmp. 86°.

Dimethyl-β-resorcylaldehyd
$C^6H^3(\overset{1}{C}OH)(O\overset{2}{C}H^3)(O\overset{4}{C}H^3)$
Schmp. 68—69°.

Orcincarbonsäure (Pseudoorsellinsäure) wird nach H. Schwarz[1]) erhalten, indem man aus reinem krystallisirtem Orcin durch Schmelzen mit Kalihydrat (am besten unter Zusatz von grobkörniger Holzkohle) trockenes Orcinkalium darstellt und dieses, nachdem man durch Ueberleiten von trockenem H-Gas bei 230—240° auch die letzten Wasserspuren entfernt hat, längere Zeit im trockenen CO^2-Strom auf 250—260° erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt, die Säure mittelst HCl gefällt und unter Zusatz von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält so feine weisse, sichelförmig gekrümmte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung erzeugen. Beim Schmelzen entweicht CO^2 und es wird wieder Orcin gebildet. Die auf diese Weise erhaltene Orcincarbonsäure ist mit der von Senhofer und Brunner[2]) dargestellten vollständig identisch.

Methylenkaffeesäure, $C^6H^3\left(\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2\right)_CH=CH_COOH$ wird durch Kochen von Piperonal (dem Aldehyd der Piperonylsäure) mit essig-

1) Berl. Ber. 18, 1643.

2) Vgl. pag. 368.

saurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten (C. Lorenz [1]). Sie bildet feine mikroskopische Krystalle, welche bei 232° schmelzen und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind. Die untersuchten Salze dieser Säure sind mit Ausnahme der Alkali- und des Bariumsalzes in Wasser schwer löslich; das Silbersalz schwärzt sich beim Kochen mit Wasser. — Durch nascirenden Wasserstoff (Na-Amalgam) geht sie in **Methylenhydrokaffeesäure**, $C^6H^3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}CH^2\right)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$, über. Die Hydrosäure ist in Wasser ziemlich löslich; sie bildet lange weisse Nadeln von 84° Schmp. Aus Aether erhält man grosse farblose Krystalle. Die Salze des Cu, Pb und Zn sind ebenfalls in Wasser schwer löslich; das Silbersalz bildet aus heissem Wasser krystallisirt, glänzende Flitterchen. Auf dieselbe Weise wie die Methylenkaffeesäure erhält man ihre nächste homologe, die *Methylen-α-homokaffeesäure*, $C^6H^3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}CH^2\right)\text{-}CH{=}C\begin{smallmatrix}CH^3\\COOH\end{smallmatrix}$, welche in Wasser unlöslich ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen farblosen Prismen, welche bei 192—194° schmelzen. Ihre Salze sind in Wasser fast alle ganz oder nahezu unlöslich, ausgenommen das Barium- und die Alkalisalze. Das Silbersalz schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Durch Reduktion mittelst Natriumamalgam entsteht aus dieser Säure die *Methylen-α-homohydrokaffeesäure*. Sie ist in Wasser schwieriger löslich als die Methylenhydrokaffeesäure, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; sie krystallisirt in dicken, gelblichen Prismen vom Schmp. 77°. Das Silbersalz ist beim Erhitzen mit Wasser beständig. Die Salze der Schwermetalle (Cu, Pb, Zn) sind in Wasser (selbst heissem) sehr schwer löslich. — In der Abhandlung betont C. L. weiter noch die Beziehungen dieser Säuren zur Piperonylsäure einerseits und zur Hydropiperin- und Piperinsäure andererseits, worauf wir hiermit aufmerksam machen.

Eine neue *Reaktion auf* **Gallussäure** empfiehlt W. L. Dudley [2]). Eine Lösung von pikrinsaurem Ammon erzeugt in einer wässerigen Lösung von Gallussäure eine zuerst rothe, allmählig grün werdende Färbung. Pyrogallol und Tannin geben mit Ammoniumpikrat eine rothe, sich nicht wesentlich ändernde Farbe.

Condensationsprodukte der Gallussäure, J. Oser und Fr. Böcker [3]).

---

1) Berl. Ber. **18**, 756.
2) Amer. Ch. J. **2**, 48; Z. anal. Ch. **19**, 484.
3) Wien. Ber. **79**, II, 148.

Ein Patent der chemischen Fabrik vormals E. Schering [1]) bezieht sich auf die Darstellung krystallnadelähnlicher **Gerbsäure.**

Hugo Schiff [2]) vertheidigt seine früheren [3]) Angaben über die Digallussäure gegenüber den Erwiderungen P. Freda's [4]) und behauptet, sie durch wiederholte Versuche vollkommen bestätigt gefunden zu haben. — Hinsichtlich der näheren Ausführungen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

STYROLGRUPPE.

Fr. Landolph [5]) gibt im Anschluss an seine früheren Untersuchungen eine kurze Zusammenstellung der seither von ihm dargestellten **Anetholderivate.** Zugleich erwähnt Fr. L. dass er keinen Grund mehr habe, seine eigene Theorie über die Constitution des Anethols aufrecht zu halten, nachdem die Untersuchungen Perkins [6]) die bereits von Ladenburg [7]) angenommene Constitutionsformel: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}\right.$ als unzweifelhaft richtig dargethan haben. Folgende Verbindungen werden erwähnt: *Anetholdihydrür* [8]) (Propylanisol) entsteht durch Einwirkung von Fluorbor auf siedendes Anethol, neben Anisol. — *Anetholtetrahydrür* [9]) (Anetholcampher) bildet sich zugleich mit Anisaldehyd beim Erhitzen von Anisöl mit Salpetersäure. — Das *Anetholhexahydrür* [10]) (Anetholborneol) wird beim Erhitzen von Anetholcampher mit alkoholischem Kali in zugeschmolzenen Röhren erhalten; zugleich tritt eine noch nicht näher untersuchte Säure auf. — *Anetholoctahydrür* (Anetholmenthol) wurde noch nicht dargestellt. — Diesen Hydrüren werden folgende Formeln zugeschrieben:

$$\text{Anetholdihydrür: } C^{10}H^{14}O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$$

$$\text{Anetholtetrahydrür: } C^{10}H^{16}O = C^6H^6\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$$

$$\text{Anetholhexahydrür: } C^{10}H^{18}O = C^6H^8\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$$

---

1) Monit. scient. [3] **10,** 1146; Arch. Pharm. [3] **17,** 366; Berl. Ber. **18,** 1375.
2) Berl. Ber. **18,** 454; Gaz. ch. it. **10,** 6.
3) Berl. Ber. **12,** 33.
4) Berl. Ber. **12,** 1576; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 397.
5) Berl. Ber. **13,** 144.
6) Berl. Ber. **10,** 300, 1604, 2051.
7) Berl. Ber. **2,** 189.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 305.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 307.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 289.

Anetholoctahydrür: $C^{10}H^{20}O = C^6H^{10}\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^7}$.

Demnach ist in allen diesen Derivaten die Allylgruppe (C^3H^5) des Anethols in die Propylgruppe (C^3H^7) übergegangen. — Ausserdem sind noch einige Condensationsprodukte von bis jetzt unbekannter Constitution angegeben. Sie wurden zum Theil aus Anethol, zum Theil aus Monochloranethol [1]) erhalten; betreffs derselben sei auf die Abhandlung selbst verwiesen [2]).

Anethol gibt nach Angaben von Paul Tönnies [3]) mit N^2O^3 zwei Reaktionsprodukte. Das eine, ein Additionsprodukt von der Formel: $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^5N^2O^3}$, schliesst sich ähnlichen von P. T. früher [4]) dargestellten Verbindungen an. Durch Oxydation liefert dieser Körper Anissäure: $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{COOH}$; durch Reduktion entsteht eine Base von der Formel $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^5\langle{}^{OH}_{NH^2}}$, welche indessen als solche nicht isolirt werden konnte und ein Condensationsprodukt liefert. Dieses enthält nur noch die Gruppe NH an Stelle von OH und NH^2. Das zweite, aus Anethol entstehende Produkt ist ein Substitutionsprodukt von der Formel: $\left(C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^3N^2O^2}\right)_2$ [5]). Dieser Körper schmilzt bei 97° C., ist in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich und bildet damit beim Erwärmen eine Sulfosäure. Ebenso ist er gegen Oxydationsmittel sehr beständig, erfährt aber durch alkoholisches Kali eine molekulare Umlagerung. Mit Zinn und Salzsäure liefert er eine Verbindung $\left(C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^3}\right)_2N^4O^3$; diese krystallisirt gut und ist in ihrem Verhalten dem Substitutionsprodukt selbst sehr ähnlich, gibt indessen mit alkoholischem Kali Anissäure. — Längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure verwandelt sie in eine Verbindung von der Formel $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^4\langle{}^{OH}_{NH^2}}$; dieselbe gibt ein mit 5 Krystallwasser gut krystallisirendes Platindoppelsalz. Sie ist eine schwache Basis, deren Salze durch Wasser zersetzt werden;

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 290
2) Vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1875, 308 und 1876, 290.
3) Berl. Ber. **13**, 1845.
4) Berl. Ber. **11**, 1511; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 146.
5) Vgl. Näheres Berl. Ber. **13**, 1847 und 1848.

durch alkoholisches Kali entsteht unter Wasseraustritt ebenfalls ein Condensationsprodukt, und Chromsäuremischung oxydirt sie zu Anissäure. — Ferner hat P. T. Bromsubstitutionsprodukte einiger dieser Körper dargestellt, welche schön krystallisirt erhalten wurden. — Nach allen Eigenschaften des oben erwähnten Substitutions- und seines ersten Reduktionsprodukts glaubt P. T. dieselben als Azoderivate auffassen zu müssen.

Zimmtalkohol, (Styron) ist nach Beach [1]) ein Antisepticum, welches eiternde Wunden vollkommen deodorisirt, in Lösung (1:6) keinen Hautreiz verursacht, Urin noch nach 59 Tagen pilzfrei erhält.

Zimmtaldehyd wurde von J. Ossikovszky [2]) als Spaltungsprodukt bei der Fibrin-Pankreasverdauung erhalten. J. O. liess gleiche Theile Rindsfibrin und fettfreies Rindspankreas mit 3 Theil Wasser vermischt bei einer Temperatur von 40—45° C. 5—6 Tage lang auf einander wirken. Das filtrirte Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen und mit Aether ausgeschüttelt. In der ätherischen Lösung wurden in einem Falle ein krystalliner Körper von bis jetzt unbekannter Zusammensetzung in einem andern Falle Indol und Skatol nachgewiesen. Die wässrige Lösung lieferte bei weiterer Destillation über Aetzkalk (wobei sich viel NH^3 entwickelte) und Auffangen des Destillats in Salzsäure geringe Mengen eines Körpers, der sich durch seinen charakteristischen Geruch und sein Oxydationsprodukt (Benzoësäure vom Schmp. 120°) als Zimmtaldehyd auswies. — Auf Grund dieser Thatsache ist das von Salkowsky [3]) entdeckte Vorkommen von Phenylpropion- und Phenylessigsäure bei der Fäulniss von Eiweisskörpern leicht zu erklären.

Die **Amidozimmtsäuren** und das **Carbostyril** sind von Ferd. Tiemann und Jul. Oppermann [4]) genau untersucht worden. F. T. und J. O. verbreiten sich zunächst ausführlicher über ihre Beobachtungen bei der Darstellung der 3 Nitrozimmtsäuren nach den Verfahren von Beilstein und Kuhlberg [5]) und Schiff [6]) und berichtigen den Schmelzpunkt der p-Nitrozimmtsäure auf 285—286° (nach B. und K. 265°), den der o-Nitrozimmtsäure auf 237° (nach B. und K. 232°). — Die Amidozimmtsäuren werden aus den entsprechenden Nitrosäuren durch Reduktion mittelst $Fe(OH)^2$ am besten in der Weise erhalten, dass man 10 Th. Nitrozimmtsäure mit 30 Th. $Ba(OH)^2$ in 2000 Th. heissem Wasser löst, hierauf

1) Arch. Pharm. [3], **17**, 393.
2) Berl. Ber. **18**, 326.
3) Berl. Ber. **12**, 648; **18**, 189.
4) Berl. Ber. **18**, 2056.
5) Ann. Ch. **163**, 126.
6) Berl. Ber. **11**, 1782 und Jahresber. f. r. Ch. 1878, 381.

eine Lösung von 90 Th. $FeSO^4 + 7 aq$ und zuletzt eine heisse Lösung von 120 Th. $Ba(OH)^2$ zufügt, worauf man die Masse längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der noch heissen Flüssigkeit fällt man überschüssiges $Ba(OH)^2$ durch CO^2. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Lösung liefert dann beim Eindampfen das unreine Barytsalz der betreffenden Amidozimmtsäure. — *o-Amidozimmtsäure*, $C^6H^4NH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$, wird aus dem durch Filtriren über Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten Barytsalz durch die genau berechnete Menge HCl abgeschieden. Sie stellt gelbliche Nadeln (unter gewissen Umständen auch ein lockeres Krystallpulver) dar; Schmp. 158—159°, wobei Gasentwicklung eintritt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Wässrige Lösungen verharzen bei längerem Kochen. Die Lösungen fluoresciren blaugrün. o-Amidozimmtsäure verbindet sich mit Basen und Säuren. Chlorwasserstoffsäure und o-Amidozimmtstäure: $C^6H^4(NH^2)\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \cdot HCl$ bildet harte derbe, zu Warzen vereinigte Prismen. Sie ist in Wasser leicht löslich. o-Amidozimmtsaures Barium krystallisirt ohne Wasser in äusserst lockern, weissen, sternförmig vereinigten Prismen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind, so dass die o-Säure mit Hülfe dieses Salzes leicht aus Gemischen mit p-Säure rein erhalten werden kann [1]). — *m-Amidozimmtsäure*, ebenfalls aus dem Barytsalz durch HCl abgeschieden, nachdem dasselbe durch Filtriren über Thierkohle und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt ist. Sie bildet in reinem Zustand lange, hellgelbe, stern- oder fächerförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 180—181°; schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Chlorwasserstoffsaure m-Amidozimmtsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen glänzenden Blättchen. Die salpetersaure m-Amidozimmtsäure bildet feine Nadeln. m-Amidozimmtsaures Barium ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus nur schwierig mit 2 Krystallwasser. Besser krystallisirt es aus verdünntem Alkohol. — *p-Amidozimmtsäure*, wie die beiden andern Säuren erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in halbkugligen, aus feinen, hellgelben Nadeln bestehenden Aggregaten. Sie schmilzt bei 175 bis 176° unter Gasentwicklung. Löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Säure selbst ist ungemein leicht zersetzbar, schon beim Lösen z. B. in Aether verharzt sie.

---

1) Berl. Ber. 18, 2072.

— Chlorwasserstoffsaure p-Amidozimmtsäure bildet concentrisch gruppirte Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und daher nur schwierig auskrystallisiren. — p-Amidozimmtsaures Barium kann nach F. T. und J. O. nicht krystallisirt erhalten werden. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe bildet es eine braune, harte Masse, welche in Wasser ungemein leicht löslich ist. — Beim völligen Eindampfen auf dem Wasserbad wird das Salz zum Theil verändert und unlöslich in Wasser.

Auf weitere unterscheidende Eigenschaften der drei Säuren kann hier nur aufmerksam gemacht werden [1]). — *Carbostyril* [2]), $C^6H^4\langle{}^{NH-\!-\!-\!-\!-|}_{CH=CH-CO}$, bildet sich nach F. T. und J. O. glatt aus o-Amidozimmtsäure durch Abspaltung von Wasser, wenn man die wässrige Lösung ihres salzsauren Salzes mit überschüssiger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Das Carbostyril bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser lange, fadenähnliche, seidenglänzende, concentrisch gruppirte, geruchlose Nadeln von 196° Schmp., welche auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind; in kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich. Es bildet sich auch bei der Reduktion der o-Nitrozimmtsäure mittelst $Fe(OH)^2$ in kleinen Mengen (vgl. die Abhandlung [3])). F. T. und J. O. machen schliesslich noch auf die Analogie zwischen Carbostyril, $C^6H^4\langle{}^{NH-\!-\!-\!-\!-|}_{CH=CH-CO}$, und Cumarin, $C^6H^4\langle{}^{O-\!-\!-\!-\!-|}_{CH=CH-CO}$, aufmerksam und erwähnen Ihrer, bis jetzt noch erfolglosen Versuche, beide in einander überzuführen.

Cinnamylchlorid, $C^6H^5-CH=CH-CO-Cl$, analog wie die übrigen Säurechloride, durch Einwirkung von PCl^5 auf Zimmtsäure erhalten, stellt nach der Destillation im stark luftverdünnten Raum eine schwach gelbliche, krystalline Masse dar, welche bei 35—36° schmilzt und bei 58 mm Druck bei 170—171° siedet (Claisen und Antweiler [4])). Durch längeres Erhitzen des Chlorids mit AgCN, auf 100° entsteht *Cinnamylcyanid*, C^9H^7O-CN, welches aus Aether oder Chloroform in schönen gelblichen, flachen Prismen krystallisirt, die bei 114—115° schmelzen und auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroleumäther aber schwer löslich sind. Durch warme Kalilauge wird es rasch zersetzt zu zimmtsaurem Kalium

1) Berl. Ber. **18**, 2067.
2) Berl. Ber. **18**, 115.
3) Berl. Ber. **18**, 2062.
4) Berl. Ber. **18**, 2123; Vgl. auch P. J. Antweiler's Inaug.-Dissert. (Bonn 1880) pag. 12—19.

und Cyankalium. Wird das Cyanid in Eisessig gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, so entsteht: *Cinnamylameisensäureamid*, $C^9H^7O_CO_NH^2$. Dieser Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser flache, bei 129—130° schmelzende Prismen und Blättchen; in siedendem Wasser, sowie auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Es ist in kalter verdünnter Kalilauge nicht löslich (Unterschied von Benzoylameisensäureamid), und wird beim Erwärmen mit derselben unter NH^3-Entwicklung zersetzt, geht aber dabei nur zum Theil in das Kalisalz der *Cinnamylameisensäure* über. Die Säure selbst konnte aus dieser Lösung nicht in reinem Zustand erhalten werden. Das Silbersalz und das Bleisalz der Cinnamylameisensäure bilden weisse, am Licht gelb werdende Niederschläge.

Aus Phenolglycolsäure [1]) und Benzaldehyd durch Wasserabspaltung mittelst Acetanhydrid hat A. Oglialoro [2]) eine **Phenolzimmtsäure**, $C^6H^5_CH{=}C\langle{}^{OC^6H^5}_{COOH}$, gewonnen (Verf. nennt sie *Oxyphenylzimmtsäure*). Die Säure bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne grosse, farblose Prismen, Schmp. 179—180°, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich; Ag-Salz krystallinisch, schwer und Ba-Salz krystallinisch, leicht löslich.

INDIGOGRUPPE.

Rosenstiel gibt in den Annales de Chemie et de Physique [3]) einen kurzen Bericht über die **Synthesen des Indigo** nach Adolf Baeyer [4]) aus o-Nitrophenylpropiolsäure und o-Nitrophenyloxyacrylsäure und ebenso über die Darstellungsweisen dieser beiden Verbindungen aus o-Nitrozimmtsäure.

Nach dem Bericht von R. Biedermann [5]) ist nun Adolf Baeyer ein Patent [6]) ertheilt worden auf die *Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsprodukten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigoblau und verwandte Farbstoffe.* — In Betracht kommen folgende Derivate: 1) Orthonitrozimmtsäuredibromid, 2) Orthonitromonobrom-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 383.
2) Gaz. ch. it. **10**, 481; Berl. Ber. **14**, 110.
3) Ann. chim. phys. [5] **21**, 286.
4) Berl. Ber. **13**, 2254 ff., 2447 u. 2449.
5) Berl. Ber. **13**, 2447 und 2449.
6) D. R. P. Nr. 11857 vom 19. März 1880.

zimmtsäure, 3) Orthonitrophenylpropiolsäure, 4) Orthonitrophenylbrommilchsäure oder -chlormilchsäure, 5) Orthonitrophenyloxyacrylsäure und folgende Verfahren zur Darstellung von Indigblau: 1) Erhitzen von Orthonitrophenyloxyacrylsäure trocken oder bei Gegenwart eines Lösungsmittels wie Eisessig, Phenol etc., langsam auf 110°, 2) Kochen von Orthonitrozimmtsäuredibromid in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat, 3) Orthonitrophenylpropiolsäure wird in wässeriger Lösung bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit schwachen Reduktionsmitteln wie Trauben- oder Milchzucker gekocht. — Nach einem *Zusatzpatent* [1]) wird die Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobittermandelöl dargestellt und ferner das Indigoblau nach Verfahren 1) oder 3) direkt auf der Faser erzeugt [2]).

Adolf Baeyer [3]) wirft in einer interessanten Abhandlung einen kurzen Rückblick auf den Gang seiner Untersuchungen, welche ihn endlich zu einer leicht auszuführenden *Synthese des Indigo* geführt haben. In übersichtlicher Weise finden wir in dieser Abhandlung die seither in der Litteratur zerstreuten Notizen der Arbeiten B.'s über die Indigogruppe zusammengestellt, sowie auch diejenigen Verbindungen, welche in direkter Beziehung zur Indigosynthese stehen, kurz beschrieben:

Orthonitrozimmtsäure, $C^6H^4(NO^2)CH{=}CH{-}COOH$, in bekannter Weise nach Beilstein und Kuhlberg [4]) dargestellt, hat den Schmp. 240° (nach Tiemann und Oppermann [5]) 237°). Diese Säure gibt mit concentrirter Schwefelsäure beim Stehenlassen oder gelinden Erwärmen sehr leicht einen blauen Körper [6]), welcher indessen *kein* Indigo ist (qualitative Erkennung der Orthonitrozimmtsäure). — *Orthonitrozimmtsäuredibromid*, $C^6H^4(NO^2)CHBr{-}CHBr{-}COOH$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf o-Nitrozimmtsäure. Bei Bromdampf ist Lichtabschluss nöthig (Friedländer [7])). Durch Umkrystallisiren aus Benzol wird es gereinigt. Farblose, kurze Nadeln vom Schmp. 180°, sich dabei zersetzend, löslich in heissem Wasser. Bei längerem Kochen mit Wasser wird das Dibromid zersetzt. Durch Einwirkung kaustischer Alkalien entstehen zunächst Orthonitrophenylpropiolsäure, dann Isatin, bei Zusatz von Na^2CO^3 oder $BaCO^3$ entstehen zugleich kleine Mengen krystalliner *Indigo*. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht *Indol*. Der

1) D. R. P. 11858 vom 19. März 1880.
2) Vgl. die Patentanmeldung Jahresb. f. r. Ch. 1879, 411 und 412.
3) Berl. Ber. **13**, 2254.
4) Ann. Ch. **163**, 126.
5) Berl. Ber. **13**, 2056; vgl. auch pag. 386.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 412.
7) Berl. Ber. **13**, 2257.

Methyläther des Dibromids schmilzt bei 98—99°, der *Aethyläther* bei 110—111°. — *Orthonitromonobromzimmtsäure* [1]), $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CH{=}CBr{-}COOH\end{cases}$, wird durch Behandlung des Dibromids (in Alkohol gelöst) mit 2 Mol. alkoholischem Kali erhalten. — *Orthonitrophenylpropiolsäure*, $C^6H^4(NO^2){-}C{\equiv}C{-}COOH$, bildet sich durch Digeriren einer wässrigen Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge oder durch Behandlung desselben mit 3 Mol. alkoholischem Kali [2]). Man fällt die Säure mit HCl und krystallisirt aus heissem Wasser um, wobei indessen längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Farblose Nadeln, beim Erhitzen sich dunkel färbend und bei 155—156° sich unter Aufblähen plötzlich zersetzend. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schlecht, in überschüssigen Alkalien sind sie dagegen schwer löslich. Die Salze der Erdalkalien sind schwerer löslich in Wasser und krystallisiren daraus. Das Silbersalz ist ein weisser, beim Erhitzen sehr explosiver Niederschlag. *Der Aethyläther* bildet, aus Aether krystallisirt, grosse Tafeln von 60—61° Schmp. — *Orthonitrophenylacetylen*, $C^6H^4(NO^2){-}C{\equiv}CH$, entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung der Propiolsäure am Rückflusskühler oder durch Erhitzen der wässrigen Lösung auf 150°. Das Produkt wird im Dampfstrom übergetrieben. Farblose Nadeln, von stechendem Geruch, bei 81 bis 82° schmelzend, in heissem Wasser, Alkohol und vielen andern Lösungsmitteln reichlich löslich. Die Silberverbindung ist ein gelblich weisser, die Kupferverbindung ein rother, voluminöser Niederschlag. Bei der Behandlung des Orthonitrophenylacetylens mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme entsteht eine ölige Basis, welche mit Wasserdämpfen flüchtig, sonst aber noch nicht näher untersucht ist. — *Isatin* [3]), $\begin{matrix}C^6H^4{-}CO\\|\quad\quad|\\NH{-}CO\end{matrix}$, bildet sich beim Kochen von Orthonitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden so reichlich, dass dieses Verfahren die beste Darstellungsweise für Isatin ist. $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\C{\equiv}C{-}COOH\end{cases} = CO^2 + C^6H^4\begin{cases}NH\\CO{-}CO\end{cases}$. Theoretische Betrachtungen dieses Prozesses vergl. in der Abhandlung

1) Ist in der Abhandlung selbst nicht an dieser Stelle angegeben, wurde aber der Vollständigkeit halber aus dem Patentbericht Berl. Ber. 18, 247 ff. hier eingeschoben.

2) Berl. Ber. 13, 2447.

3) Vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 375 und 1879, 400 ff.

selbst. — *Indigo*, C^8H^5NO [1]), entsteht aus der Orthonitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge, mit Soda- oder Aetzbarytlösung auf Zusatz einer kleinen Menge Trauben- oder Milchzucker. Es entstehen reichlich feine blaue Nädelchen mit kupferrothem Glanz von reinem Indigo (frei von Indirubin). Ausbeute: 40 % statt 68 % (theoretisch) der Propiolsäure. Die Verluste sind besonders durch Isatinbildung bedingt. — Durch dieses Verfahren lässt sich der Indigo auch direkt auf der Faser erzeugen. — Auf dieselbe Weise entsteht Indigo direkt aus dem Dibromid, doch ist es vortheilhafter, erst die Propiolsäure rein darzustellen und diese zu reduciren. — Obwohl die Reduktion glatt verläuft, so scheint diese Reaktion A. B. [2]) doch nicht ohne Weiteres zur Aufstellung einer Indigoformel geeignet. — *Orthonitrophenylchlormilchsäure*, $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\C^2H^2Cl(OH)COOH\end{cases}$, wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von orthonitrozimmtsaurem Natrium bis zur Sättigung gebildet. Dabei scheidet sich ein Nebenprodukt aus, welches bei 57—60° schmilzt und nach der Ansicht A. B.'s wahrscheinlich Orthonitrochlorstyrol ist. Nach dem Abfiltriren desselben und Ansäuern des Filtrats erhält man die Chlormilchsäure durch Ausschütteln mit Aether. Man löst die rohe Säure in Benzol, fällt sie daraus mittelst Ligroïn und erhält so eine weisse krystallinische Masse, welche bei 119—120° schmilzt. Durch Reduktionsmittel liefert die Säure Indol. — *Orthonitrophenyloxyacrylsäure* entsteht aus der vorigen Säure durch Behandlung mit 2 Mol. Kali in alkoholischer Lösung. Aus heissem Wasser umkrystallsirt, bildet sie flache Nadeln. Das Silbersalz ist ein beständiger, weisser, krystallinischer Niederschlag. Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht genau zu bestimmen, beim vorsichtigen Erhitzen bis über 110° entsteht unter Entwicklung von CO^2 *Indigblau* (indessen immer nur in kleiner Menge), welches durch Auswaschen mit Alkohol von andern Zersetzungsprodukten befreit wird. — Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure, wenn man sie in Phenol oder Eisessig auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen [3]) bringen E. Baumann und F. Tiemann [4]) eine längere Abhandlung über **indigweiss- und indoxylschwefelsaures Kalium**, in welcher sie, gegenüber

---

1) Diese Formel soll nur die procentische Zusammensetzung des Indigo repräsentiren; Berl. Ber. 13, 2261.
2) Berl. Ber. 13, 2261.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 411.
4) Berl. Ber. 13, 408.

der von A. Baeyer [1]) ausgesprochenen Ansicht, die Identität beider Verbindungen bestreiten. Sie beschreiben zunächst ausführlicher ein besseres Verfahren zur Darstellung von indigweissschwefelsaurem Kalium und glauben zugleich die Entstehung einer Indigweissmono- und -dischwefelsäure constatiren zu können. — Durch vergleichende Untersuchung der Lösungen von indigweiss- und indoxylschwefelsaurem Kalium haben sie charakteristische Unterschiede gefunden im Verhalten: 1) gegen verdünnte Salzsäure (dieses Verhalten kann zum Nachweis beider Verbindungen nebeneinander benützt werden), 2) gegen Eisenchlorid und verdünnte Salzsäure, 3) beim Abdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösungen. — Ausserdem führen die Verfasser noch eine Reihe weiterer, mit Thieren angestellter Versuche an, wodurch die Verschiedenheit beider Verbindungen ebenfalls bestätigt wird. — Schliesslich kritisiren E. B. und F. T. noch einen zweiten Einwand Baeyer's [2]), betreffend das intermediäre Auftreten des Indoxyls bei der Synthese des Indigo aus Isatinchlorid [3]), und glauben auch diesen auf Grund ihrer Beobachtungen zurückweisen zu müssen.

August Bernthsen [4]) hat das Verhalten *des hydroschwefligsauren Natrons* (SO^2HNa?) näher studiert, es gelang ihm indessen nicht, diesen Körper rein darzustellen. A. B. gibt dann weiter einen kurzen Ueberblick über die seitherigen Anwendungen dieses Salzes zur *Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe* und beschreibt ausführlicher das von ihm modificirte *Verfahren der Titerstellung des Hydrosulfits* mittelst ammoniakalischer Kupferlösung, wodurch die volumetrischen Bestimmungen, besonders des Kupfers und des im Wasser gelösten Sauerstoffs, an Genauigkeit gewinnen. — Im Verein mit A. Drews [5]) hat A. B. weitere Versuche angestellt über *die Titerstellung des Hydrosulfits mittelst* Indigcarmin sowie über die *quantitative Bestimmung des Indigos* mittelst Hydrosulfit. Das Resultat der Versuche lässt sich kurz dahin aussprechen: dass das Verfahren wohl brauchbare Resultate geben kann, wenn es sich nur um die Werthbestimmung des Indigos bezüglich der beigemengten Nichtfarbstoffe (Stärke, Schwerspath etc.) handelt; nicht aber, wenn der Werth des Indigos bezüglich seines Färbungsvermögens zu bestimmen ist. In letzterem Falle sei das seither in der Tech-

1) Berl. Ber. **12**, 1600.
2) Berl. Ber. **12**, 1318.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1779, 401.
4) Berl. Ber. **18**, 2277.
5) Berl. Ber. **18**, 2283.

nik gebräuchliche Verfahren (Ausfärben von Wollproben) das einzig sichere.

Seine beiden früheren Abhandlungen [1]) über die Einwirkung von **Ammoniak auf Isatin** ergänzend, hat E. v. Sommaruga [2]) an der Hand der seither von ihm dargestellten Isatinderivate die von Baeyer [3]) aufgestellte Isatinformel: $\begin{matrix} C^6H^4-C-O \\ | \quad\quad \| \;\; | \\ NH-C-O \end{matrix} = C^8H^5NO^2$ einer Discussion unterworfen. E. v. S. glaubt auf Grund einer Anzahl neuer Versuche seine eigene Isatinformel:

$$C^{16}H^{10}N^2O^4 = \begin{matrix} HO-HC-C^6H^3-C{=}O \\ | \quad\quad\quad >N^2 \quad | \\ HO-HC-C^6H^3-C{=}O \end{matrix}$$

mit voller Berechtigung aufrecht erhalten zu müssen, da es ihm nunmehr ausser allem Zweifel erscheine, dass im Isatin mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten ist. Bezüglich der einzelnen Versuche etc. muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden; es sei hier nur noch erwähnt, dass E. v. S. bei seinen Versuchen einen neuen Körper erhielt, welcher von ihm *Monoamidoisatin* genannt wird und die Formel $C^{16}H^{11}N^3O^3$ hat. Dieser Körper ist eine schwache Säure und entsteht durch Einwirkung von schwach kalihaltigem Wasser auf Isatindiamid [4]). Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht derselbe in *Dihydromonoamidoisatin* [5]), $C^{16}H^{13}N^3O^3$, über, aus welchem durch Oxydation mittelst Fe^2Cl^6 wieder $C^{16}H^{11}N^3O^3$ erhalten wird.

Indolin, $C^{16}H^{14}N^2$, entsteht nach E. Giraud [6]) leicht durch Reduktion des Flavindins [7]), $C^{32}H^{24}N^4O^5$, in verdünnter alkalischer Lösung mittelst 3%igen Natriumamalgams. Man reinigt das in Form eines blassgelben Pulvers ausgeschiedene Indolin durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Fällen mit viel Wasser, und erhält es durch Sublimation chemisch rein. — Ferner wurden dargestellt: Pikrinsaures Indolin [8]); Dichlorindolin, $C^{16}H^{12}Cl^2N^2$; Dinitroindolin, $C^{16}H^{12}(NO^2)^2N^2$, und das krystallisirte Natronsalz der Indolindisulfosäure, $C^{16}H^{12}N^2\!\left\langle\begin{matrix} SO^3H \\ SO^3H \end{matrix}\right.$.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 460 und 1878, 376.
2) Wien. Monatsh. 1, 575.
3) Berl. Ber. 12, 1310 und Jahresber. f. r. Ch. 1879, 403.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 460.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 377.
6) Compt rend. 90, 1429.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 400.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 461.

TERPENE.

Die Prüfung von **Terpenen** auf Cymol mittelst Beobachtung der Absorptionsstreifen an der Cadmiumlinie Nr. 17 ist eine sehr scharfe und lässt noch $\frac{1}{20000}$, in Andeutung sogar $\frac{1}{30000}$ Cymol in Lösungen erkennen. Die Abhandlung enthält Tafeln. (W. N. Hartley [1])).

Terpentinöl, Einwirkung von $SO^4(C^2H^5)^2$, siehe Cymol.

Der aus Diamylen dargestellte Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ [2]), den Bauer für *Tereben* hält, ist von diesem verschieden, da er sich weder in Cymol noch durch Oxydation in Terephtalsäure überführen lässt. (Tougolessoff [3])).

Einige *Eigenschaften der Terpene* sind von F. Flawitzky [4]) näher untersucht worden. Darnach ist die Existenz eines *flüssigen Monochlorhydrats*, $C^{10}H^{16}HCl$, des linken Terpens $[\alpha]_D = -43,4^0$ aus franz. Terpentinöl wenig wahrscheinlich, wogegen die Existenz des *festen Monochlorhydrats und des Dichlorhydrats*, $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$, unbestreitbar ist. F. F. konnte in dem sog. flüssigen Monochlorhydrat mit Sicherheit Dichlorhydrat nachweisen (wie auch Riban [5]) gezeigt hatte), und dieses gibt mit festem Monochlorhydrat einen flüssigen Körper. — Nach F. F. hängt die Entstehung der beiden Chlorhydrate wesentlich von der Natur des Lösungsmittels ab; so entsteht beim Sättigen des Terpens, für sich oder in CS^2 gelöst, mit HCl-Gas wesentlich das Monochlorhydrat; in essigsaurer und absolut-ätherischer Lösung entsteht Monochlorhydrat als Hauptprodukt neben einer ziemlichen Menge Dichlorhydrat; in alkoholischer Lösung endlich oder bei Behandlung des Terpens mit wässriger Salzsäure entsteht wesentlich Dichlorhydrat. F. F. nimmt diesen Resultaten zu Folge bei der Bildung des Dichlorhydrats Hydratation an. — Die Angabe, dass das Monochlorhydrat mit HCl *nicht* Dichlorhydrat gebe, wird von F. F. für das rechte Terpen des russischen Terpentinöls bestätigt, dessen Chlorhydrat selbst Brom nicht aufzunehmen vermag. Das Mono- und Dichlorhydrat scheinen somit ganz eigenartige Verbindungen zu sein; ersteres ist ein einfaches direktes Derivat des Terpens, letzteres das Produkt einer complicirten molekularen Umlagerung. — Durch andauernde

---

1) Ch. Soc. J. 1880, 676; Berl. Ber. 13, 2097.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 384.
3) Bull. soc. chim. 33, 533.
4) Bull. soc. chim. 33, 162 und 269; 34, 342 und 349; C.Bl. 11, 757.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 335.

Behandlung mit verdünntem Alkohol lässt sich das Dichlorhydrat in *Terpinhydrat* ($C^{10}H^{20}O^{2} + H^{2}O$) überführen. Ebenso entsteht diese krystallisirende Verbindung durch Digeriren von 4 Gew.-Thln. Terpen mit 1 Thl. 90%igem Alkohol und 1 Thl. $H^{2}SO^{4}$ (spec. Gew. 1,64) oder besser Salzsäure (spec. Gew. 1,125); auch alkoholische Lösungen von JH, $H^{3}PO^{4}$ und HNO^{3} geben Terpinhydrat. Je nach der Concentration der Salzsäure entsteht also Terpendichlorhydrat oder Terpinhydrat. — Das als Terpinol, $C^{20}H^{34}O$, bezeichnete Deshydratationsprodukt des Terpinhydrats ist nach F. F. ein Gemenge von Terpen $C^{10}H^{16}$ und dem wahren *Terpinol:* $C^{10}H^{18}O$. — Bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure (1½ Thl. Alkohol à 90%, ½ Thl. $H^{2}SO^{4}$ vom spec. Gew. 1,64) auf ein Terpen $(\alpha)_D = -33^{0}$ resultirt, ausser einer in alkoholischer Schwefelsäure unlöslichen Verbindung, ein linkes *Terpenhydrat:* $C^{10}H^{18}O$, $[\alpha]_D = -56{,}2^{0}$, welches bei der Behandlung mit HCl-Gas in optisch inaktives Dichlorhydrat übergeht. Das linke Terpenhydrat ist in alkoholischer Schwefelsäure löslich, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fällt aber *Terpinhydrat* aus. Durch Acetanhydrid erfährt es eine totale Umwandlung; aus den Reaktionsprodukten konnte F. F. ein neues Terpen: *linkes Isoterpen* (Siedepunkt über 175°, $[\alpha]_D = -61^{0}$) isoliren. Dieses Isoterpen liefert mit HCl-Gas direkt ein Dichlorhydrat, jedoch beruht der Vorgang nicht auf einer einfachen Addition von Salzsäure, sondern scheint sehr complicirter Natur zu sein (Hydratation und Isomerisation). — Ausser dem Isoterpen entsteht noch ein Essigsäureäther des linken Terpenhydrats, welcher zeigt, dass dieses Hydrat alkoholischer Natur ist. Der Aether konnte nicht ganz rein erhalten werden, da er sich beim Destilliren zersetzt. — Das linke Isoterpen stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Deville aus Elemi-Essenz erhaltenen Terpen überein; F. F. ist daher der Meinung, dass die durch das Elemi- und Citronölterpen repräsentirten Terpene aus den Terpentinölterpenen durch Zu- und Austritt von Wasser entstehen. — Der oben erwähnte, in alkoholischer Schwefelsäure unlösliche Körper enthält unzweifelhaft Isoterpen; es besteht also die Reaktion zwischen Terpen und Schwefelsäure in der Bildung einer *Terpenschwefelsäure*, welche alsdann durch Wasser, analog der Amylenschwefelsäure, unter Bildung eines Hydrats und eines Kohlenwasserstoffes zersetzt wird.

J. de Montgolfier [1]) gibt in einer längeren Abhandlung eine

1) Ann. chim. phys. [5] **19**, 145—161.

übersichtliche Zusammenstellung der seither von ihm angestellten Untersuchungen über das *Terpenmono- und Dichlorhydrat*, insbesondere betreffs der Einwirkung von metallischem Natrium auf beide Verbindungen. Die hauptsächlichen Resultate sind bereits in früheren Jahrgängen [1]) mitgetheilt worden.

Hydrocamphen $C^{10}H^{18}$ wird erhalten, wenn man *Borneolchlorid* [2]) ($C^{10}H^{17}Cl$) in Benzollösung wiederholt abwechselnd mit Natrium und Salzsäure behandelt (J. Kachler und F. V. Spitzer [3])). Die nach dem Abdestilliren des Benzols restirende Masse wird durch Sublimation gereinigt und bildet dann einen blendend weissen krystallinen Körper, welcher bei 140° schmilzt und in Aether leicht, in Alkohol und Essigsäure aber weniger löslich ist. Das Hydrocamphen sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farrenkrautähnlichen Krystallgebilden; es ist hart und spröde, bildet mit HCl *kein* Additionsprodukt und ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Seinem ganzen chemischen Verhalten nach ist das Hydrocamphen als der der Camphergrnppe zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff zu betrachten. — Aus dem reinen *Campherdichlorid* [2]) erhält man auf analoge Weise ebenfalls Hydrocamphen $C^{10}H^{18}$. — Bemerkenswerth ist, dass die Reduktion beider Chloride nur durch den aus dem Molekül der resp. Verbindung selbst abgespaltenen Wasserstoff gelingt; z. B.

$$2\,C^{10}H^{17}Cl + Na^2 = 2\,NaCl + \underbrace{C^{10}H^{18}}_{\text{Hydrocamphen}} + \underbrace{C^{10}H^{16}}_{\text{Camphen.}}$$

Ein Analogon hiezu ist die Bildung von Borneol aus Campher

Ueber *die Camphene des Borneols und des Camphers* liegt jetzt die ausführliche Abhandlung von J. Kachler und F. V. Spitzer [4]) vor.

Durch Schmelzen *des festen Terpentinhydrochlorats* $C^{10}H^{16}HCl$ mit Natrium erhielt E. A. Letts [5]): 1) einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{17}$; weisse, feste, krystallinische Masse von 94° Schmp. [6]) und 157—158° Sdp. Chlor und Brom wirken auf den Kohlenwasserstoff ein, wobei z. Th. feste, z. Th. flüssige Produkte entstehen. 2) Zwei isomere (ein fester und ein flüssiger) Kohlenwasserstoffe $C^{20}H^{34}$. Der feste Kohlenwasserstoff schmilzt bei 94° und siedet

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 460; 1878, 386.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 387.
3) Wien. Monatsh. 1, 587; Wien. Anz. 1880, 146; Berl. Ber. 13, 615.
4) Wien. Ber. 80, II 197; Ann. Ch. 200, 340; Jahresber. f. r. Ch. 1879, 462.
5) Berl. Ber. 13, 793.
6) Nach 6maligem Umkrystallisiren aus Alkohol.

zwischen 321 und 323,6°; er bildet sehr beständige salmiakähnliche Krystalle. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, Schwefelsäure und Kalichromat ebenfalls nur sehr wenig. Der flüssige Körper verhält sich gegen diese Agentien gerade so. — Aus *flüssigem Terpentinhydrochlorat* erhält man ebenfalls einen festen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{17}$, welcher bei 156° siedet und mit dem obigen identisch zu sein scheint. Nach E. A. L. ist der Körper $C^{10}H^{17}$ durchaus nicht ein Gemenge aus Camphen $C^{10}H^{16}$ und Camphenhydrid $C^{10}H^{18}$, wie Montgolfier [1]) angibt.

Ad. Renard [2]) erhielt durch *Elektrolyse* eines Gemisches aus 80 cc Alkohol, 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1:1) und 25 cc *Terpen* und Zusatz von Wasser nach beendigter Reaktion einen öligen Körper und eine wässrige Lösung. Der ölige Körper bestand aus etwas unzersetztem Terpen, hauptsächlich aber aus *Cymen* (Sdp. 178—180°) und *Terpenmonohydrat*, $C^{10}H^{18}O$. Dasselbe ist eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich ist und bei 210° siedet. Brom, concentrirte Schwefelsäure wirken darauf ein, ohne aber gut charakterisirte Produkte zu liefern. Acetanhydrid lässt es unverändert, Chlorwasserstoffgas schwärzt es, indessen entsteht kein krystallisirtes Chlorhydrat. Durch Oxydation mit mässig verdünnter HNO^3 entsteht eine Säure $C^{10}H^{10}O^4$, welche selbst in siedendem Wasser fast unlöslich ist und ohne zu schmelzen sich beim Erhitzen zersetzt. — Aus der oben erwähnten wässrigen Lösung erhielt A. R. durch successive Behandlung mit Kreide, Oxalsäure und Bleicarbonat das Bleisalz der *Sulfoäthylhydroxylcampholsäure:*

$$C^8H^{17}\begin{cases} SO^3 \\ COO \end{cases}\!\!>Pb \\ \quad\;\; -COOC^2H^5$$

. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln. Die daraus durch H^2S dargestellte freie Säure bildet eine gummiartige, sehr hygroskopische Masse. — Ausser dieser Verbindung konnte aus der wässrigen Lösung noch *Terpinhydrat* und das kleine, glänzende Krystalle bildende Bleisalz einer zweiten ziemlich complicirt zusammengesetzten Sulfosäure erhalten werden.

Das käufliche Citronenöl enthält als Hauptbestandtheil ein *rechtsdrehendes Terpen* (Sdp. 177°, spec. Gew. 0,8443 bei 20° und $[\alpha]_D = +92,3°$). Ausserdem sind noch ca. 10 % eines *linksdrehenden Terpens* vorhanden, welches seinen Eigenschaften nach ganz und gar dem Terpen des französischen Terpentinöls (Sdp. 156°,

---

1) Compt. rend. **87**, 840. 2) Compt. rend. **90**, 531.

spec. Gew. 0,570 bei 20°, $[\alpha]_D = -29,8°$, sein Monochlorhydrat $[\alpha]_D = -25,9°$) entspricht, so dass sehr wahrscheinlich eine Fälschung des Citronenöls mit franz. Terpentinöl vorliegt (F. Flawitzky [1])).

Einem zusammenstellenden, frühere Mittheilungen zum Theil ergänzenden Bericht M. M. Pattison Muir's [2]) ist folgendes zu entnehmen: 1) Die Zusammensetzung des **Salbeiöls** [3]) ist nach seinem Alter verschieden, namentlich nimmt der Gehalt an Salviol, Campher und Cedren zu. Englisches Oel aus Salbeiblättern enthält relativ viel, bei 260° siedendes Cedren. — Das linksdrehende *Terpen des Salbeiöls* vom Sdp. 157° ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem Terpen des franz. Terpentinöls [4]). 3) *Salviol* hàt die Formel $C^{10}H^{18}O$ und nicht $C^{10}H^{16}O$ wie früher angegeben. 4) Salviol zersetzt sich bei der Destillation leicht in Wasser und und Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, welche sich leicht polymerisiren. 5) Durch längere Einwirkung von Licht und Luft auf die $C^{10}H^{16}$ bildet sich Salviol und schliesslich kleine Mengen Campher. 6) P^2O^5 gibt mit Salviol eine sehr complicirte Reaktion; es entstehen polymere Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ (deren einer bei 171° siedet), ein Kohlenwasserstoff der Benzolreihe vom Sdp. unter 130° und ein paraffinähnlicher Kohlenwasserstoff, zwischen 170—180° siedend. 7) PCl^5 und Br reagiren auf Salviol unter nur theilweiser Bildung von Chlor-, resp. Bromderivaten; es entstehen nebenbei Kohlenwasserstoffe, resp. es findet Abscheidung von Kohle statt. 8) *Salbeicampher*, aus dem Oel zwischen 205 und 208° destillirt, (Schmp. 174°, Sdp. 205°) scheint chemisch mit dem Laurineencampher identisch zu sein, er ist indessen optisch inaktiv. 9) *Salbeicedren* siedet bei 260°. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es polymerisirt (?), während Salzsäure ein Hydrochlorid zu bilden scheint, welches durch Wasserdämpfe wieder zersetzt wird, unter Regeneration von 25 % des ursprünglichen Cedrens. 10) In völlig reinem Zustand sind die im Salbeiöl enthaltenen einzelnen Körper sehr beständig, allein selbst geringe Mengen von fremden Beimengen verursachen einen Kreislauf chemischer Processe: Oxydation, Desoxydation und Polymerisation finden sehr wahrscheinlich gleichzeitig beim Altern des Oels und ebenso bei seiner fraktionirten Destillation statt. — Schliesslich hat P. M. noch die Molekular-

---

1) C.Bl. **11**, 570.
2) Ch. Soc. J. 1880, 678, 688.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 464; 1878, 386.
4) Die Existenz eines zweiten Terpens vom Sdp. ca 171° konnte nicht endgültig festgestellt werden.

refraktion der im Salbeiöl vorhandenen Verbindungen nach der Methode von Brühl [1]) bestimmt und schliesst daraus auf Grund der Angaben Brühl's, dass im Terpen von 157° Sdp. und im Terpen von 170° Sdp. 2 Paar doppelt gebundene Kohlenstoffe anzunehmen sind, während das Salviol nur einfach gebundenen Kohlenstoff und das Cedren 4 Paar doppelt gebundene Kohlenstoffe enthält.

CAMPHER.

Unter dem Titel »Untersuchungen über die **Constitution der Camphergruppe**« veröffentlicht R. Schiff [2]) zwei ausführliche Abhandlungen. Die Resultate der z. Th. in Gemeinschaft mit P. Maissen ausgeführten Untersuchungen sind ausserdem in den im Nachfolgenden citirten kleineren Abhandlungen beschrieben und theilen wir im Folgenden einen Auszug aus diesem letzteren mit.

Bromnitrocampher entsteht nach R. Schiff [3]) beim Erhitzen von Bromcampher mit HNO^3. neben Camphersäure. Diese Verbindung krystallisirt gut, schmilzt bei 104—105° und hat die Formel $C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C_NO^2 \\ \| \\ \diagdown C_OBr \end{matrix}$. Durch Behandlung mit alkohol. Kali erhält man daraus einen Körper $C^{10}H^{15}NO^2O$, welcher offenbar *Nitrocampher* $C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C_NO^2 \\ \| \\ \diagdown C_OH \end{matrix}$ ist und auch durch Reduktion des Bromnitrocamphers in ätherischer Lösung mittelst verdünnter H^2SO^4 und Zn entsteht. Schmp. 83°. Beim Erhitzen mit HNO^3 liefert der Nitrocampher *Camphersäure,* mit Salpeterschwefelsäure *Camphersäureanhydrid* (Schmp. 216°). Durch Erhizen im Wasserdampfstrom auf dem Sandbad liefert der Nitrocampher Camphersäure, Camphersäureanhydrid und Ammoniak. Durch Reduktion in stark alkalischer Lösung mittelst Natriumamalgam entsteht *Amidocampher* $C^{10}H^{14}\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, welcher stark basisch ist und bei 246,4° unzersetzt destillirt, beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarrend. Durch Einwirkung von HNO^2 auf den Amidocampher in wässeriger Lösung entsteht ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, bei 154—155° schmelzender, gut krystallisirender *Oxycampher* $C^{10}H^{14}\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Ausser-

1) Berl. Ber. **12**, 2135.
2) Gaz. ch. it. **10**, 317; 362.
3) Berl. Ber. **13**, 1402, 1406, 1407.

dem entsteht auch viel Camphersäure. Bei der Einwirkung von HNO^2 auf eine alkoholische Lösung des Amidocamphers entsteht sehr wahrscheinlich *Campher*. — Freier Amidocampher liefert bei längerem Stehen von selbst, oder am besten durch Destillation seiner salzsauren Lösung mit Wasserdämpfen 2 Condensationsprodukte: 1) *Dicamphorylimid*:

$$\begin{matrix} & C_OH \\ C^8H^{14} \lessgtr & \| \\ & C_ \\ & \quad \rangle NH \\ & C_ \\ C^8H^{14} \lessgtr & \| \\ & C_OH \end{matrix}$$

bildet lange, gelbe Nadeln, welche bei 160° schmelzen und mit Säuren keine Salze liefern; 2) *Camphimid*, $C^{18}H^{14} \lessgtr \overset{C}{\underset{C}{\|}} \gtrless NH$, ist basischer Natur und schwierig zu reinigen. — Behandelt man eine Lösung von Bromcampher in Toluol mit met. Natrium, so entsteht *Natriumcampher*, welcher durch Wasser zu vollkommen reinem bei 176° schmelzendem und bei 204° siedendem *Campher* zersetzt wird. — Aus allen diesen Reaktionen zieht R. S. den Schluss, dass der Bromcampher nicht die Gruppe $\equiv C \cdot Br$, sondern $\equiv C_OBr$ enthält, wie oben angegeben ist. Die Formel für den Campher selbst nimmt R. S. als $C^8H^{14} \lessgtr \overset{C_OH}{\underset{CH}{\|}}$ an. — Durch Erhitzen von Bromcampher mit Chlorzink auf 150—160° entsteht ein *Hexahydro-p-xylol*: C^8H^{16}, (Siedepunkt 137,6° (corr.), spec. Gew. 0,7956 bei + 4° C.). Es liefert beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure: *Trinitro-p-xylol* (Schmp. 127°). — Das zweite Produkt der Reaktion mit Chlorzink ist ein Phenol: $C^{10}H^{14}O$, welches ein farbloses, dickflüssiges Liquidum vom Siedep. 231—233° (corr.) und dem spec. Gew. 1,0101 bei + 4° C. darstellt und *flüssiges Thymol* zu sein scheint.

Durch 20stündiges Erhitzen von Campher mit Salzsäure auf 170° erhielt W. Alexejeff [1]) als Hauptprodukt der Reaktion *Cymol*, neben unzersetztem Campher.

Unter den Produkten der *Destillation des Camphers über Zinkstaub* konnte Hugo Schrötter [2]) mit Sicherheit nachweisen: 1) *Benzol* (Sdp. 80—82°); 2) *Toluol* (Sdp. 110—114°); 3) *p-Xylol* (Sdp. 139—142°). Weniger sicher wurden nachgewiesen: 4) ein *Wasserstoffadditionsprodukt* (möglicherweise *des Pseudocumols* [3])) Sdp. 145—147; 5) *Pseudocumol* (Sdp. 164—167); 6) *Cymol* (über

1) C.Bl. **11**, 630.
2) Berl. Ber. **13**, 1621.
3) Oder auch eines andern Trimethylbenzols.

168° siedende Theile des Destillats). Ist der Kohlenwasserstoff vom Sdp. 164—167° in der That Pseudocumol, so liegt der interessante Fall der Wanderung einer Methylgruppe aus der Seidenkette in den Benzolkern vor, welche bisher nur sehr selten beobachtet worden ist. Ein Hydrocymol, welches Schrötter nach seinen Voraussetzungen zu erhalten erwartete, konnte *nicht* nachgewiesen werden.

Ueber ein *campherartiges*, im Menschen-Harn bei gewissen Krankheiten sich findendes Oel, welches Stickstoff enthält und mit HCl eigenthümliche Farbenreaction giebt, macht L. Brieger [1]) Mittheilung.

Zur Kenntniss der **Campherchloride** hat F. V. Spitzer [2]) einen weiteren Beitrag geliefert. Er hat die Angaben Pfaundler's [3]) näher geprüft und gefunden, dass die von P. als Dichlorid (vom Schmp. 70°) und Monochlorid (vom Schmp. 60°) beschriebenen Körper keine einheitlichen Substanzen seien, sondern dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Campher auf 2 Mol. PCl^5 ein chlorreicherer und chlorärmerer Körper als $C^{10}H^{16}Cl^2$ entsteht, sowie dass ferner aus 1 Mol. Campher und 1 Mol. PCl^5 unter allen Umständen *Campherdichlorid* (Schmp. 155—155,5° [4])) als Hauptprodukt sich bildet. Versuche, das Campherdichlorid in Monochlorid überzuführen, ergaben kein günstiges Resultat.

Zur Darstellung der **Camphersäure** eignet sich vorzüglich der Rückstand von der Borneoldarstellung nach Baubigny. Durch Oxydation von 300 Gr. dieses Rückstandes mittelst 800 Gr. Salpetersäure, welche mit 200 Gr. Wasser verdünnt war, erhielt P. Maissen [5]) 230 Gr. reine Camphersäure. Nahezu die theoretisch berechnete Menge Anhydrid erhält man aus Camphersäure, wenn man dieselbe mit molekularen Mengen Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in einem Gefäss mit Rückflusskühler mischt und die schnell eintretende Reaction durch Erwärmen beendigt. Durch Ausziehen des Reactionsproduktes mit kaltem Wasser und Krystallisiren des in Wasser unlöslichen Rückstandes aus siedendem Alkohol erhält man das Anhydrid (Schmp. 217°) rein.

E. Hjelt [6]) hat die *Einwirkung von Ammoniak auf die Aethyläther* der **Camphoronsäure** untersucht. Nach Seinen Beobachtungen besteht der *Monoäthyläther* [7]) nach wiederholtem Destilliren aus

1) Z. phys. Ch. **4**, 204.
2) Wien. Monatsh. **1**, 319; Wien. Anz. 1880, 71; Berl. Ber. **18**, 1046.
3) Ann. Ch. Ph. **115**, 29.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 387.
5) Gaz. ch. it. **10**, 280; Berl. Ber. **18**, 1873.
6) Berl. Ber. **18**, 796.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 389.

einer flüssigen und einer isomeren festen Verbindung; die feste bildet farblose Tafeln von 67° Schmp. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht aus dem festen Ester ein *Amidoamid* [1]) vom Schmp. 144—145°, aus dem flüssigen aber ein *Monoamid* vom Schmp. 212°. Der *Diäthylester* liefert ebenfalls ein *Amidoamid*, welches mit dem andern isomer ist und bei über 160° schmilzt. Beide Amidoamide geben durch Behandlung mit Kalilauge nur die Hälfte ihres Stickstoffs als Ammoniak ab; das bei 144° schmelzende verliert aber den letzten Stickstoff durch Einwirkung von Salzsäure und liefert Camphoronsäure, während das bei über 160° schmelzende unter diesen Umständen eine bei 212° schmelzende, stickstoffhaltige Säure bildet. Wahrscheinlich ist dieselbe *Amidocamphoronsäure*. E. H. bemerkt hierzu, dass die Bildung und die Eigenschaften dieser Amide nur schwer mit der von Kissling [1]) aufgestellten Formel der Camphoronsäure vereinbar sind.

Ueber **Campherkohlensäure** [2]) bringen J. Kachler und V. Spitzer [3]) eine vorläufige Notiz. Die Säure ist sehr leicht zersetzlich (schon bei 100°) und krystallisirt aus nicht über 80° warmem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 123—124° (uncorr.) schmelzen. Sie gibt eine *Natriumverbindung* $C^{22}H^{31}NaO^6$; *das Barytsalz* hat die Formel $C^{22}H^{30}BaO^6$. Mit PCl^5 entsteht ein bei ca 44° schmelzendes *Chlorid*; ebenso reagirt P^2O^5 auf die Säure unter Bildung eines in feinen, weissen Nädelchen krystallisirenden Körpers.

PYRIDIN- UND CHINOLINGRUPPE.

Aus der Abhandlung von Zd. H. Skraup [4]): »*Ueber* **Stellungsverhältnisse in der Pyridin- und Chinolinreihe**« entnehmen wir folgende Uebersicht der betreff. Derivate:

Monosubstitutionsprodukte:

(1) 2 [5])	(1) 3	(1) 4
Picolinsäure	Nicotinsäure	γ-Pyridincarbonsäure
α-Picolin	β-Picolin	—
—	—	Lepidin (aus Cinchonin)
—	—	Cinchoninsäure

Biderivate:

Chinolinsäure: (1), 2, 3	Lutidinsäure: (1), 2, 4 (?)
Cinchomeronsäure: (1), 3, 4	Isocinchomeronsäure: (1), 3, 5 od. (1), 3, 6.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 389.
2) Berl. Ber. 6, 1092.
3) Berl. Ber. 13, 1412.
4) Wien. Monatsh. 1, 800; Wien. Anz. 1880, 206.
5) N in (1).

Triderivate:

Tricarbonsäure (aus Chinabasen): (1), 2, 3, 4.

Bezüglich der (zunächst nur theoretischen) Begründung dieser Stellungsverhältnisse sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Durch trockene Destillation von *uvitoninsaurem Calcium* erhielt C. Böttinger [1]) **Picolin.** Er fasst deshalb die *Uvitoninsäure* [2]), der Er jetzt die Formel $C^8H^7NO^4$ gibt, als eine Picolindicarbonsäure von der wahrscheinlichen Struktur: $CH^3C{\lt}^{CH-C{\lt}^{COOH}_{N}}_{CH=C{\lt}_{COOH}}$, und dem entsprechend die *Anilinuvitoninsäure* [3]) als wahrscheinlich:

$CH^3C{\lt}^{CH-C{\lt}^{COOH}_{N^2{\lt}^{HC^6H^5}_{C^6H^5}}}_{CH=C{\lt}_{COOH}}$ auf. Die Abhandlung enthält ausserdem noch einige die früheren Mittheilungen über Uvitoninsäure ergänzende Angaben. — Vgl. auch C. Böttinger [4]). — Durch *Oxydation der Uvitoninsäure* [5]) in alkalischer Lösung mit $KMnO^4$ erhält man nach C. B. *Pyridintricarbonsäure*, welche mit Hülfe ihres unlöslichen Barytsalzes leicht gereinigt werden kann. Sie bildet farblose, durchsichtige, glänzende Krystalltafeln, welche bei ca 220° sich bräunen und bei 244° schmelzen, sie ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid (bei Abwesenheit von Mineralsäuren) eine violettrothe Färbung. Silbersalz: gelatinöser, beim Kochen krystallin werdender Niederschlag; Bleisalz: weisser, Kupfersalz: grünlichblauer Niederschlag. Das Bariumsalz enthält ein Molekül Krystallwasser. Die Identität resp. Isomerie dieser neuen Säure mit der Tricarbopyridinsäure von Hoogewerff und v. Dorp [6]) soll noch näher festgestellt werden.

Bei der trockenen Destillation des Cinchonins (1 Th.) mit Aetzkali (3 Th.) erhielt W. Oechsner [7]) aus der bei 165—220° siedenden Fraktion (die Fraktion unter 165° und über 220° behält sich W. O. noch zu untersuchen vor) drei Basen, welche mit den Basen aus dem Knochenöl isomer sind: 1) Ein **Lutidin,** C^7H^9N: farblose, bewegliche, sehr hygroskopische Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, welche in Wasser fast unlöslich ist und bei einem Druck von 763 mm bei 165—166° siedet;

1) Berl. Ber. **13**, 2032.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 206.
3) Ann. Ch. **191**, 329; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 247.
4) Berl. Ber. **13**, 2048. Anmerkung.
5) Berl. Ber. **13**, 2048.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
7) Bull. soc. chim. **33**, 193, 195, 210, 626, 634; vgl. auch Compt. rend. **91**, 296.

spec. Gew. bei 0°=0,95935. Sein Chlorhydrat bildet weisse, zerfliessliche Krystallblättchen, ebenso das Bromhydrat. Das Chloroplatinat krystallisirt in orangerothen Blättchen, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von 2 HCl zersetzen: $(C^7H^9NHCl)^2PtCl^4 = 2\,HCl + (C^7H^9NCl)^2PtCl^2$. Die Golddoppelsalze bilden rothe, gelbe oder rothgelbe Krystallpulver, welche sich gegen kochendes Wasser wie das Platindoppelsalz verhalten. Sie besitzen die Formeln: $(C^7H^9NHCl)AuCl^3$, $2(C^7H^9NHCl)3AuCl^3$, $(C^7H^9NHCl)AuCl^3 + (C^7H^9NCl)^2AuCl$, $(C^7H^9NCl)^2AuCl$; 2) Ein *Collidin*, $C^8H^{11}N$; es ist dem Lutidin sehr ähnlich und siedet bei 195—196° (b = 753,5 mm). Das Platindoppelsalz bildet ein orangerothes Krystallpulver, welches sich genau so wie das Lutidinsalz verhält. — 3) Ein *Parvolin*, noch nicht ganz rein erhalten, gegen 220° siedend. Sein Chloroplatinat stellt ein gelbes, schwach bräunliches Krystallpulver dar. — W. Oe. theilt ferner vorläufig mit, dass sich bei der trocknen Destillation von *Amylnitrit*, ebenfalls (vermuthlich *Pyridin-)Basen* bilden.

Aethylpyridin: A. Wischnegradsky[1]). — Durch *Reduktion* von **Aethylpyridin** mit $Na + C^2H^5OH$, Behandeln mit Jodäthyl und Verseifen erhielt A. W.[2]) eine bei 175° siedende, flüchtige Base: $C^5H^9(C^2H^5)NC^2H^5$ = *äthylirtes Hexahydroäthylpyridin*, welches einen stechenden Geruch besitzt und bei weiterer Reaktion mit Jodäthyl und feuchtem Silberoxyd eine Ammoniumbase liefert.

Synthesen des Chinolins. Wird Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entstehen kleine Mengen von *Chinolin* nach der Gleichung: $C^6H^5NO^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3\,H^2O + O^2$. Reichlicher entsteht dieser Körper, wenn man, statt des Nitrobenzols, Anilin anwendet: $C^6H^5NH^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + H^2$ (Ausbeute 10 % des Anilins). Combinirt man beide Prozesse, so erhält man ca 25 %. Das auf diese Weise erhaltene Rohchinolin geht bei der Rektifikation fast völlig zwischen 227—230° über (Zd. H. Skraup[3]). Wird die Jodmethylverbindung des Chinolins mit Aetzkali in der Kälte versetzt und das sich abscheidende Oel destillirt, so lässt sich in der niedrigst siedenden Fraktion *Lepidin* nachweisen. — Wilhelm Königs[4]) erhielt *Chinolin* bei der trocknen Destillation von *Acroleïnanilin*[5]), analog der Bildung von Picolin

1) Bull. soc. chim. 33, 533; vgl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1878, 490; 1879, 539.
2) Bull. soc. chim. 34, 339; C.Bl. 11, 630; Berl. Ber. 13, 2400.
3) Wien. Monatsh. 1, 316; Wien. Anz. 1880, 69.
4) Berl. Ber. 13, 911.
5) Ann. Ch. Supplement 3, 343.

aus Acroleïnammoniak [1]). W. K. bestätigt ferner die Angaben Skraups und theilt mit, dass Er die Bildungsweisen des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin, unabhängig von Skr. ebenfalls aufgefunden habe. Die Bildungsweise aus Anilin erklärt Er durch die Annahme intermediärer Bildung von Acroleïnanilin, welches dann durch die H^2SO^4 zu Chinolin oxydirt wird. — Nach C. Böttinger [2]) erhält man *Chinolin* reichlich durch trockene Destillation eines innigen Gemisches von salzsaurer *Aniluvitoninsäure* [3]) und Natronkalk. — Durch Erhitzen von *Acridinsäure* [4]) mit Kalkhydrat wird nach C. Gräbe und H. Caro [5]) ebenfalls *Chinolin* erhalten.

Durch Einwirkung von *Benzylchlorid* auf *Chinolin* in geschlossenen Gefässen erhielten A. Claus und P. Himmelmann [6]) ein in grossen, fast farblosen, durchsichtigen Tafeln krystallisirendes Additionsprodukt: *Chinolinbenzylchlorid*, $C^9H^7NC^7H^7Cl + 3\,H^2O$, welches sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, löst, an der Luft rasch verwittert und bei 65° schmilzt. Das Platindoppelsalz bildet entweder ein hellgelbes Pulver oder dunkelgelbe Nadeln, enthält kein H^2O und ist in Wasser schwer löslich. Aus diesem Additionsprodukt gewannen die Verff. durch Behandeln mit Kalilauge oder Ammoniak eine ölartige, in Wasser unlösliche in Aether aber leicht lösliche neue Base, welche noch nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte, da sie an der Luft und am Licht sehr leicht verharzt, die aber unzweifelhaft *Benzylchinolin* ist. Ganz dieselbe Base wird durch Behandlung von Chinolinbenzylchlorid mit feuchtem Silberoxyd erhalten. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln (um die Verharzung zu vermeiden) erhielten Sie nun weiter das *salzsaure Salz der neuen Basis*, welches mit dem *ursprünglichen Additionsprodukt* aus Chinolin und Benzylchlorid *identisch* sein soll, eine Thatsache, welche A. C. und P. H. mit der üblichen Constitutionsformel des Chinolins in ungezwungener Weise nicht in Einklang bringen können. (Weitere Versuche über diesen Gegenstand, sowie über die Bildung von Wasserstoff-, Halogen- und andern Additionsprodukten sind bereits in Angriff genommen.)

A. Wischnegradsky [7]): Oxydation des Chinolins mit Chromsäure und Schwefelsäure [8]). — Durch *Reduktion von Chinolin* mit

---

1) Ann. Ch. **155**, 281.
2) Berl. Ber. **18**, 2165.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 247.
4) Berl. Ber. **18**, 100.
5) Arch sc. ph. nat. [3] **8**, 30; Berl. Ber. **18**, 101.
6) Berl. Ber. **18**, 2045.
7) Bull. soc. chim. **33**, 534.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 471.

(Sn + 2HCl) erhielt A. W.[1]) ein *Tetrahydrochinolin*, $C^9H^{11}N$; flüssig; Sdp. 244°; Ausbeute 85 % der theoretischen. Dasselbe gibt mit C^2H^5J eine krystalline Verbindung, welche beim Verseifen in *Aethyltetrahydrochinolin*, $C^9H^{10}N(C^2H^5)$, übergeht. Oelige Flüssigkeit vom Sdp. 255°. Dieser Körper verbindet sich nochmals mit C^2H^5J zu einem Ammoniumjodid, welches bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die starke Base $C^9H^{10}(C^2H^5)^2N_OH$ liefert. Ebenso leicht gibt das Tetrahydrochinolin Substitutionsprodukte mit Benzoylchlorür, Acetanhydrid etc. Die Acetverbindung ist flüssig und siedet bei 295°; das Benzoylderivat krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Tafeln. Eisenchlorid, Goldchlorid etc. werden durch Tetrahydrochinolin reducirt.

Aus den Oelen, welche durch Einwirkung von Kali auf Cinchonin entstehen und höher als Chinolin sieden, konnten S. Hoogewerff und A. van Dorp[2]) durch Fraktioniren (250—270°) und Ueberführung in saures schwefelsaures Salz **Lepidin**, $C^{10}H^9N$, isoliren. Die Basis siedet bei 256—258°. Das saure schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln; das dichromsaure Salz $(C^{10}H^9N)^2H^2Cr^2O^7$ bildet goldgelbe Nadeln, welche sich am Licht bräunen und gegen 100—110° sich zersetzen. Das Platindoppelsalz $(C^{10}H^9NHCl)^2PtCl^4 + 2 H^2O$ wird in orangerothen Nadeln erhalten; eine Silberverbindung von der Formel $(C^{10}H^9N)^2AgNO^3$ krystallisirt in weissen, leicht schmelzenden Nadeln. — Bei der Oxydation des Lepidins mit MnO^4K^2 in kochender alkalischer Lösung entsteht zunächst *Methyldicarbopyridinsäure* (?), welche bei weiterer Oxydation mit MnO^4K^2 in die bereits bekannte *Tricarbopyridinsäure*[4]) übergeht.

A. Baeyer und R. O. Jackson[5]) haben, von den Homologen des *Hydrocarbostyrils* ausgehend, **Homologe des Chinolins**[6]) synthetisch dargestellt. Wird *Phenylangelikasäure*[7]) mittelst Wasser und Na-Amalgam reducirt, so erhält man nach dem Ansäuren der Reaktionsmasse die *Phenyläthylpropionsäure*, $C^6H^5_CH^2_CH(C^2H^5)COOH$, als ein nicht erstarrendes Oel, welches in Aether leicht löslich ist und bei 272° unsersetzt siedet. Das Silbersalz derselben ist ein weisser, käsiger, sehr lichtbeständiger Niederschlag; das Barytsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und trocknet firnissartig ein. — Das durch langsames Eintragen der Säure in die vierfache Menge rauchende HNO^3 erhaltene halbfeste Nitroprodukt wird nur

1) Bull. soc. chim. 34, 339; C.Bl. 11, 630; Berl. Ber. 2400.
2) Berl. Ber. 18, 1639.
3) Liebig's Jahresber. 1855, 550.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
5) Berl. Ber. 18, 115.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 470.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 421.

mit Wasser gewaschen und dann ohne weiteres mit $Sn + HCl$ reducirt. Nach dem Ausfällen und Abfiltriren des Sn durch H^2S extrahirt man mit Aether und behandelt das Extract mit kochender, verdünnter Natronlauge. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus reinem *Aethylhydrocarbostyril*,

$C^6H^4\langle{}^{CH^2-CH(C^2H^5)-CO}_{NH\text{———————}|}$. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich, ebenso in Wasser; in concentrirten Säuren löst es sich, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt und bildet kein Platindoppelsalz. Der Schmp. liegt bei 87 bis 88°, gleich nach dem Erstarren bei 76°, nach längerem Stehen aber wieder bei 87—88°. Durch Einwirkung von PCl^5 auf Aethylhydrocarbostyril erhält man *Aethylchlorchinolin* [1]),

$C^6H^4\langle{}^{CH=C(C^2H^5)-CCl}_{N=\!=\!=\!=\!=\!=}$. Dieser Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in Wasser schwer löslich, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und schmilzt bei 72—73°; er ist schwach basischer Natur und liefert ein gut krystallisirendes, durch heisses Wasser zersetzbares Platindoppelsalz. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethylchlorchinolins entsteht sehr wahrscheinlich auch *Aethylcarbostyril* (Schmp. 168°). — Das Aethylchlorchinolin liefert durch Reduktion mittelst Jodwasserstoff-Eisessig reines β-*Aethylchinolin*, $C^6H^4\langle{}^{CH=C(C^2H^5)}_{N=CH}$. Das Platindoppelsalz desselben ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich und in Alkohol unlöslich; es bildet kleine, orangegelbe Krystalle, welche vermuthlich Krystallwasser enthalten. Genaueres konnte bis jetzt, da den Verff. nur eine geringe Menge der Verbindung zu Gebote stand, nicht festgestellt werden. — Normale *Phenylvaleriansäure* (durch Erhitzen von Hydrocinnamenylacrylsäure [2]) mit Eisessigjodwasserstoff auf 160° erhalten), schmilzt bei 58—59°, ist in heissem Wasser schwer, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, gibt ein schwer lösliches Baryt- und ein unlösliches Silbersalz. Durch Nitrirung und Reduktion analog wie die der Phenyläthylpropionsäure ausgeführt, erhält man indessen *keinen* dem Hydrocarbostyril entsprechenden Körper.

---

1) Die Constitution des Dichlorchinolin (Jahresber. f. r. Ch. 1879, 471) wird jetzt als $C^6H^4\langle{}^{CH=CCl}_{N=CCl}$ angegeben.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 422.

Zd. H. Skraup [1]) hat seine Untersuchungen über die **Oxydationsprodukte des Cinchonins** fortgesetzt [2]). Durch vorsichtiges Erhitzen der Pyridintricarbonsäure (früher Oxycinchomeronsäure [2]) genannt) auf 120—125° C. spaltet sich CO^2 ab und **Pyridindicarbonsäure** bleibt zurück. Dieselbe wird am besten aus salzsäurehaltigem Wasser oder salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann entweder Prismen oder rosettenförmig gruppirte Nadeln, welche bei 158—159° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Sie ist mit der von Weidel [3]) dargestellten Cinchomeronsäure vollständig identisch (vgl. auch pag. 410). Das *neutrale Natronsalz* $C^5H^3N(COONa)^2 + 2$ aq bildet weisse Nadeln; *das saure Salz* $C^5H^3N\langle{}^{COONa}_{COOH}$ krystallisirt ohne Wasser in kleinen körnigen Krystallen. Das *neutrale Silbersalz* wird als wasserfreie Krystallkörner erhalten. Ferner werden noch beschrieben: das *neutrale Calciumsalz* (grosse prismatische Krystalle mit 3 aq) und *das Kupfersalz*. — Das *Chlorhydrat* der Pyridindicarbonsäure $C^7H^5NO^4 + HCl$ krystallisirt in Form von kurzen, dicken, monoklinen Prismen und gibt mit $PtCl^4$ ein *Chloroplatinat*, $(C^7H^5NO^4HCl)^2PtCl^4$, welches nach langem Stehen über H^2SO^4 Salzsäure verliert. Es bildet dünne, gelbe Prismen oder Blättchen. Hieran anschliessend macht Skr. noch einige Bemerkungen zur Nomenclatur der Pyridincarbonsäuren, für welche er die den resp. chemischen Constitutionen entsprechenden Bezeichnungen vorschlägt (vgl. oben pag. 403). — Auf ganz dieselbe Weise stellten S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [4]) aus Ihrer Pyridintricarbonsäure [5]) eine mit der obigen identische Pyridindicarbonsäure dar, welche bei weiterem Erhitzen eine Monocarbonsäure: »*Pyrocinchomeronsäure*« liefert; dieselbe ist mit der γ-Pyridincarbonsäure Skraups [6]) identisch. Schliesslich bestätigen die Verff. die schon früher [7]) ausgesprochene Ansicht, dass die aus Steinkohlentheerchinolin erhaltene Pyridindicarbonsäure beim Erhitzen in Laiblin's [8]) *Nicotinsäure* (Schmp. 225—227°) übergehe. — In einer zweiten Abhandlung [9]) bestätigen H. und v. D. die Identität Ihrer Pyridintricarbonsäure aus Chinin [5]) mit der Tricarbonsäure Skraup's (loc. cit.) aus Cinchoninsäure und machen einige die Eigenschaften und Salze dieser Säure ergänzende Mittheilungen.

---

1) Wien. Monatsh. **1**, 184; Wien. Anz. 1880, 46.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 537.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 533.
4) Berl. Ber. **13**, 61.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 537.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 471.
8) Ann. Ch. **196**, 129.
9) Berl. Ber. **13**, 152.

Ueber die Bildung der *Cinnchomeronsäure* aus Chinin und deren Identität mit einer Pyridindicarbonsäure (H. Weidel und M. v. Schmidt [1])) ist bereits berichtet [2]).

Wird *Chinolin* (aus Cinchonin) mittelst $KMnO^4$ oxydirt, so erhält man **Chinolinsäure**, $C^9H^9NO^8$ (James Dewar [3])). Diese Säure ist mit der *Leukolinsäure* [4]) isomer; sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 143° schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Silbersalz* bildet einen, während des Stehens krystallin werdenden Niederschlag. Die Säure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber ihr Ammoniaksalz erzeugt damit einen violetten, sich rasch rothbraun färbenden Niederschlag. Mit kaustischem Kali geschmolzen liefert die Säure Anilin, in heissem Glycerin löst sie sich; diese Lösung fluorescirt violett und fängt gegen 180° an sich unter Abgabe von CO^2 und $C^6H^5NH^2$ zu zersetzen. Leukolinsäure zersetzt sich unter diesen Umständen erst bei 205°. — *Leukolin* (aus Theer) besteht nach J. D. zum mindesten aus 2 isomeren Basen, von denen die eine ein öliges, die andere ein krystallisirendes Chromat bildet. Letztere Base ist indessen doch nicht mit dem Leukolin aus Cinchonin identisch; am reichlichsten ist sie in der bei 210 bis 220° siedenden Fraktion des Rohleukolins enthalten. — Wird rohes Leukolin mit Aethylchlorid bei gelinder Wärme digerirt, so verbindet sich nur die Base aus dem öligen Chromat damit zu einem rothvioletten Körper; erhitzt man ferner Rohleukolin mit Chromsäure auf 170° so wird ebenfalls nur die Base aus dem öligen Chromat oxydirt. Mit Jodäthyl liefert die Base aus dem festen Chromat ein in gelben Nadeln krystallisirendes Aethylleukolinjodid, dessen freie Basis ein krystallisirtes Chromat bildet, während die Base des öligen Chromats mit diesem Reagenz eine intensiv rothe Flüssigkeit bildet. — Die von verschiedenen Autoren (Hofmann und Greville Williams) herrührenden differirenden Angaben über das Leukolin aus dem Theer sind also leicht zu erklären, da die Rohleukoline sehr verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, je nachdem das eine oder das andere isomere Leukolin vorwiegt. — *Oxydation des Leukolins:* Die beste Ausbeute an *Leukolinsäure* [4]) erhält man, wenn 1 Th. der Basis, mit H^2SO^4 neutralisirt, in eine Lösung von $2^1/_2$ $KMnO^4$ in kochendem Wasser sorgfältig eingetragen wird. Lässt man die Reaktion mit 4 Th. $KMnO^4$ auf 1 Th. Basis sich in der Kälte vollziehen, so bildet sich keine Leukolin-

1) Wien. Ber. **79**, 2. Abth. 827.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 533.
3) R. Soc. Proc. **30**, 164.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 235.

säure [1]). Die rohe Leukolinsäure enthält noch eine zweite syrupartige, schwer krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich von der isomeren Basis herstammt. Beim Erhitzen der krystallisirten Leukolinsäure mit Glycerin wird etwas Indol gebildet, beim Erhitzen mit geschmolzenem Zinkchlorid erhält man Anilinchlorhydrat und *kein* Indol. Ebenso gab die Lösung des Kalisalzes, auf 200° erhitzt, nur Anilin, Kohlensäure und Essigsäure. Beim Erhitzen der Säure mit Zinkstaub wird kein Chinolin reproducirt, sondern es entsteht eine nicht näher untersuchte krystallinische Substanz.

Cinchoninsäure- und Chinolinderivate H. Weidel und A. Cobenzl [2]). Wird Cinchoninsäure (wasserfrei) mit der vierfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen H^2SO^4 und P^2O^5 im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 170—180° oder wird trockne Cinchoninsäure im geschlossenen Rohr mit SO^3 erhitzt, so entsteht *α-Sulfocinchoninsäure*, $C^{10}H^6(SHO^3)NO^2 + H^2O$, welche in reinem Zustande farblose, grosse, durchsichtige, trikline Krystalle bildet; in vielem Wasser nur bei langem Kochen löslich, in kaltem und siedendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol unlöslich. Die Säure schmilzt und sublimirt nicht; gibt mit essigsaurem Kupfer in concentrirter Lösung eine hellgrüne, krystalline Fällung; salpetersaures Silber, Chlorbarium und Chlorcalcium fällen die Säure nicht. Die Säure ist zweibasisch; W. und C. erhielten indessen nur die neutralen Salze. Das *Kalisalz* bildet feine seideglänzende Nadeln; das *Ammonsalz* bildet grosse monokline Tafeln, welche 2 H^2O enthalten und in Wasser sehr leicht sich lösen. Das *Kalksalz* krystallisirt mit 2½ H^2O in kleinen, monoklinen (?), zu Drusen vereinigten Nadeln; das *Barytsalz* enthält 3 H^2O und bildet weisse, glänzende, trikline Krystalle; einmal auskrystallisirt, ist es in Wasser nur schwer wieder löslich. Der in einer concentrirten Lösung der Säure durch essigsaures Kupfer entstehende Niederschlag scheint eine variante Verbindung des α-sulfocinchoninsauren und des essigsauren Kupfers zu sein. Das reine *Kupfersalz* (aus sulfosaurem Ammonsalz und essigsaurem Kupfer erhalten) bildet mikrokrystalline Krusten und enthält ein H^2O; ebenso krystallisirt das *Bleisalz* mit ein H^2O in kleinen zu kugeligen Massen gruppirten Nadeln. — Wird α-sulfocinchoninsaures Kalium mit alkoholischem Kali auf 200° erhitzt oder sehr vorsichtig mit 5 Theilen Kalihydrat und

1) Der Verf. führt auch die Gründe an, warum van Dorp, Königs u. a. nur Pyridindicarbonsäure und keine Leukolinsäure erhalten haben.

2) Wien. Monatsh. 1, 844.

ca 18—19 Theilen Wasser »geschmolzen«, so entsteht unter Austausch der Sulfogruppe gegen Hydroxyl *α-Oxycinchoninsäure*, $C^{10}H^{6}(OH)NO^{2} + H^{2}O$. Sie bildet ein lichtgelbes, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver, welches im geschlossenen Röhrchen bei 254—256° schmilzt und zum Theil sublimirt. Sie ist in vielen Lösungsmitteln schwer, etwas leichter nur in heissem Alkohol, Amylalkohol oder Eisessig löslich und verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Salze sind leicht zersetzlich, krystallisiren schlecht und werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Dargestellt sind neutrales und basisches *Barytsalz* (mit 1 $H^{2}O$) und *Silbersalz*; eines besitzt die Formel ($C^{10}H^{6}AgNO^{3} + C^{10}H^{7}NO^{3} + H^{2}O$), ein anderes bei 100° getrocknet $C^{10}H^{6}AgNO^{3}$. — Das *Chlorhydrat*, $C^{10}H^{7}NO^{3} + HCl + H^{2}O$, bildet orangefarbige, stark glänzende Nadeln oder Prismen und liefert mit $PtCl^{4}$ ein *Chloroplatinat*, $(C^{10}H^{7}NO^{3}HCl)^{2}PtCl^{4} + 2\,H^{2}O$, welches in hellgelben Asbest ähnlichen Nadeln krystallisirt und äusserst leicht zersetzlich ist. — Durch trockne Destillation der α-Oxycinchoninsäure entsteht unter CO^{2}-Entwicklung *α-Chinophenol*, $C^{9}H^{7}NO$, welches aus Alkohol in schönen, langen Nadeln krystallisirt, im geschlossenen Röhrchen bei 69 bis 70° schmilzt, leicht sublimirt und mit Wasserdämpfen theilweise flüchtig ist. Eisenchlorid färbt die Lösungen desselben intensiv grün, unter Zusatz von Sodalösung in braungelb übergehend, Eisenvitriollösung färbt zunächst röthlich und dann scheidet sich allmählich ein schwarzer Körper ab. Das *Chlorhydrat* $C^{9}H^{7}NOHCl$ stellt gelbliche, glänzende, verfilzte Nadeln dar; das *Platindoppelsalz*, $(C^{9}H^{7}NOHCl)^{2}PtCl^{4} + 2\,H^{2}O$, bildet ebenfalls hellgelbe, verfilzte seideglänzende Nadeln. — Wird α-Oxycinchoninsäure (als Kalisalz) in sehr verdünnter Lösung mit $KMnO^{4}$ oxydirt, so entsteht *Pyridintricarbonsäure* (-Oxycinchomeronsäure, vgl. die Abhandlungen von Skraup). Daraus folgt mit Sicherheit, dass die α-Sulfocinchoninsäure die Gruppe (HSO^{3}), die α-Oxycinchoninsäure und das α-Chinophenol die Gruppe (OH) im Benzolkern enthalten. — Zu bemerken ist noch, dass die sog. α-Oxycinchoninsäure mit der von Königs[1]) dargestellten Oxycinchoninsäure, wie aus dem Vergleiche des chemischen Verhaltens beider Säuren hervorgeht, *nicht* identisch ist.

Studien über Verbindungen aus dem **animalischen Theer** von H. Weidel[2]): I. *Picolin*[3]); H. Weidel und G. L. Ciamician[4]);

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 538.
2) Wien. Ber. **79**, 2. Abth. 837.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 465 ff.
4) Wien. Ber. **80**, 2. Abth. 443; Berl. Ber. **13**, 65.

II. *Nichtbasische Bestandtheile des animalischen Theers* [1]; H. Weidel und J. Herzig [2]; III. *Lutidin* [3]). Es liegen jetzt die ausführlichen Abhandlungen über die betreffenden Verbindungen vor. — Eine 4. Abhandlung von H. Weidel und G. L. Ciamician [4]) enthält Mittheilungen über *das Verhalten des Knochenleims bei der trockenen Destillation.* Die Verff. erhielten bei der trockenen Destillation von Gelatine aus eiserner Retorte ein festes Destillat (A), ein öliges (B) und ein wässriges (C). — Das feste krystallisirte Destillat A besteht aus *Pyrocoll,* welches die procentische Zusammensetzung von C^5H^3NO besitzt. Dieser Körper ist nur sehr schwer zu reinigen; er ist in vielen Lösungsmitteln fast unlöslich, leichter löslich nur in siedendem Chloroform, Alkohol, Xylol und besonders Eisessig. Aus einer Lösung in concentrirter H^2SO^4 wird er durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Das Pyrocoll krystallisirt in grossen, dünnen, fast farblosen monoklinen Blättchen, welche sublimiren ohne erst zu schmelzen; der Schmp. (im geschlossenen Röhrchen best.) liegt bei 268—269° (uncorr.). Aus der Dampfdichtebestimmung folgt die Formel $C^{10}H^6N^2O^2$, welche die Verff. nach dem chemischen Verhalten des Pyrocolls als

```
HC══C───CO    CH══CH
|     ╲N╱  ╲N╱     |
HC══CH    CO───C══CH
```

auffassen. Das Pyrocoll ist vollkommen indifferent; durch Einwirkung von kochender Kalilauge geht es glatt in eine Säure über, welche in monoklinen (triklinen?) Säulen krystallisirt und identisch mit der *Carbopyrrolsäure* Schwanerts [5]) $C^5H^5NO^2$ ist. Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen 191,5° unter theilweiser Zersetzung. Salze: *Barytsalz,* ($C^5H^4baNO^2$), ohne Krystallwasser, weisse, dünne seideglänzende Blättchen; *Ammonsalz,* $C^5H^4(NH^4)NO^2$, weisse Krystallkrusten, an der Luft gelbgrau werdend. — Durch Erhitzen von Pyrocoll mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht *Carbopyrrolamid* [5]), welches in farblosen Tafeln mit krummgebogenen Flächen krystallisirt und bei 172° schmilzt. Seine Formel ist $C^5H^6N^2O$; seine Bildung geschieht nach der Gleichung $C^{10}H^6N^2O^2 + 2\,NH^3 = 2\,C^5H^6N^2O$. — Bei der Destillation des Pyrocolls über Zinkstaub entsteht sehr wahrscheinlich *Pyrrol.* — In dem öligen Destillat B konnten noch nachgewiesen werden: *Phenol, Pyrrol* und eine Anzahl anderer stickstoffhaltiger Körper

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 257, 581.
2) Wien. Monatsh. 1, 1.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 470.
4) Wien. Monatsh. 1, 279.
5) Ann. Ch. Ph. 116, 274.

von den Formeln $C^7H^{11}N$, $C^8H^{13}N$, $C^9H^{15}N$ und $C^{10}H^{17}N$, welche sehr wahrscheinlich Homologe des Pyrrols sind. Ausserdem fanden sich auch noch kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen. — In dem wässrigen Destillat C waren ausser viel NH^3 noch *Methylamin* und *Butylamin* enthalten; andere Basen waren nicht mit Sicherheit zu identificiren. — Nitrile der Fettsäuren aber, wie sie sich im Knochentheer [1]) finden, konnten in *keiner* Weise in einem der Destillate nachgewiesen werden.

DIPHENYLGRUPPE.

Ausführliche Abhandlung von H. Schmidt und G. Schultz[2]) über *Diphenylbenzole* [3]) und Derivate derselben.

W. Knecht[4]) hat einige Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachschwefelphosphor ausgeführt und gefunden für *Triphenylbenzol*, berechnet für $C^6H^3(C^6H^5)^3$ 10,58; beobachtet 10,51. — *Isodinaphtyl*, berechnet für $C^{20}H^{24}$ 8,787; beobachtet 8,865. — — *Dinaphtylketon*, berechnet für $C^{10}H^7$_CO_$C^{10}H^7$ 9,26; beobachtet 9,07. — *Tetraphenyläthan*, berechnet für $C^{26}H^{22}$ 11,55; beobachtet 11,65.

Tetrabromdiphenol, $\begin{matrix} C^6H^2Br^2(OH) \\ | \\ C^6H^2Br^2(OH) \end{matrix}$, erhält man nach G. Magatti[5]) durch Sättigen einer warmen eisessigsauren Lösung von p-Diphenol mit Brom. Beim Kochen trübt sich die Lösung und scheidet die Verbindung in verfilzten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt werden. Nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien; Schmp. 264°. Durch Behandlung mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht die *Acetylverbindung* $\begin{matrix} C^6H^2Br^2O_CO_CH^3 \\ | \\ C^6H^2Br^2O_CO_CH^3 \end{matrix}$; weisse, bei 245° schmelzende Nadeln. Die gewöhnlichen Oxydationsmittel wirken auf Tetrabromdiphenol in verschiedener Weise ein; doch konnte G. M. zumeist keine analysirbaren Produkte isoliren. Versetzt man eine 95° warme Lösung von 3 Th. Tetrabromdiphenol in 100 Th. Eisessig mit einigen Tropfen rauchender HNO^3, so erhält man im durchfallenden Licht dunkelrothbraune, im auffallender stahlblau erscheinende Krystallschuppen, welche unschmelzbar und in allen gewöhnlichen Lö-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 581.
2) Ann. Ch. 208, 118.
3) Vgl. H. Schmidt Jahresber. f. r. Ch. 1879, 428.
4) Ann. Ch. 202, 31.
5) Berl. Ber. 13, 224.

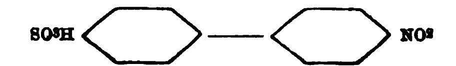
sungsmitteln unlöslich sind. In concentrirter H^2SO^4 löst sich die Substanz mit violetter Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung einen ziegelrothen Körper. Durch schweflige Säure wird Tetrabromdiphenol wieder regenerirt. Die Verbindung hat die Formel $C^{12}H^4Br^4O^2$ und ist als *Tetrabromdiphenylchinon*, $\begin{matrix} C^6H^2Br^2\text{–}O \\ | \quad\quad | \\ C^6H^2Br^2\text{–}O \end{matrix}$, aufzufassen. — In ganz analoger Weise erhält man ein *Tetrachlordiphenol*, $C^{12}H^6Cl^4O^2$, Schmp. 233°, welches bei der Oxydation mit wenig rauchender HNO^3 *Tetrachlordiphenylchinon* liefert, einen Körper, der sich gegen Hitze, gegen Lösungsmittel und concentrirte H^2SO^4 ganz ähnlich der entsprechenden Bromverbindung verhält.

Wird *p-Mononitrodiphenyl* [1]) (Schmp. 113°) in heissem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht *Azoxydiphenyl*, $\begin{matrix} C^6H^4\text{–}C^6H^5N \\ | \quad\quad\quad\quad\quad > O \\ C^6H^4\text{–}C^6H^5N \end{matrix}$. Diese Verbindung krystallisirt in gelblich gefärbten, glänzenden Schuppen; sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Eisessig schwer löslich und schmilzt bei 205°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelamonium auf 100° geht sie in *Hydrazodiphenyl*, $\begin{matrix} C^6H^4\text{–}C^6H^5NH \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ C^6H^4\text{–}C^6H^5NH \end{matrix}$, über. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in stark glänzenden Blättchen, welche bei 247° schmelzen und in Wasser unlöslich sind. (Versuche das Hydrazodiphenyl in eine dem Benzidin entsprechende Basis überzuführen, blieben erfolglos.) — *Azodiphenyl*, $\begin{matrix} C^6H^4\text{–}C^6H^5N \\ | \quad\quad\quad\quad \| \\ C^6H^4\text{–}C^6H^5N \end{matrix}$, kann auf verschiedene Weise erhalten werden; am besten erhält man es aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mittelst Fe^2Cl^6. Man krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol um und erhält so orangerothe Blättchen, welche bei 249—250° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Eisessig unlöslich, in Aether aber leicht löslich sind (J. Zimmermann [2])).

Nitrodiphenylsulfonsäure haben S. Gabriel und A. K. Dambergis [3]) durch Erwärmen von *p-Nitrodiphenyl* [4]) mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhalten. Zur Reinigung führt man das Rohprodukt in das Kupfersalz über und zersetzt dieses durch Kochen mit Soda. Man erhält so das *Natriumsalz*, $C^{12}H^8(NO^2)SO^3Na$, in kleinen, ziemlich schwer löslichen, perlmutter-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 321.
2) Berl. Ber. 18, 1960.
3) Berl. Ber. 18, 1408.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 412.

glänzender Blättchen. *Kupfersalz*, $(C^{12}H^{8}(NO^{2})SO^{3})^{2}Cu + 4 H^{2}O$; kleine, gut ausgebildete, blaue Krystalle. *Bariumsalz*, $(C^{12}H^{8}(NO^{2})SO^{3})^{2}Ba + 4 H^{2}O$; feine, glänzende Nadeln. *Magnesiumsalz*, sehr schwer löslich. — Aus dem Natriumsalz erhält man durch Behandlung mit PCl^{5} *Nitrodiphenylsulfonchlorid*, $C^{12}H^{8}(NO^{2})SO^{2}Cl$, welches aus Eisessig in bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei der Digestion mit alkoholischem Ammoniak *Nitrodiphenylsulfamid*, $C^{12}H^{8}(NO^{2})SO^{2}NH^{2}$, liefert; Schmp. 228°. Ein mit dem obigen Chlorid identisches Produkt erhält man durch Nitriren von *Diphenylmonosulfonchlorid* (vgl. S. Gabriel und A. Deutsch) mit rauchender HNO^{3}. S. G. und A. K. D. geben darnach der Nitrodiphenylsulfonsäure die Constitutionsformel:



Nitrodiphenylsulfonsäureäthyläther, $C^{12}H^{8}(NO^{2})SO^{3}C^{2}H^{5}$, schmilzt bei 168—169°. — Durch Kochen mit Sn + HCl lässt sich aus dem Nitrosulfonchlorid *Amidodiphenylmercaptan*, $NH^{2}C^{6}H^{4}_C^{6}H^{4}SH$, gewinnen. Sein Chlorhydrat bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche durch Wasser zersetzbar sind. Eine alkalische Lösung des Chlorhydrats gibt mit chloressigsauren Alkalien *Amidodiphenylsulfacetsäure*, $(NH^{2})C^{6}H^{4}C^{6}H^{4}_S_CH^{2}_COOH$; körnige, krystalline Massen oder Blättchen, welche bei über 200° schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind. — Wird *Diphenyldisulfonchlorid* (vgl. S. Gabriel und A. Deutsch) mit dem 10fachen Gewicht rauchender HNO^{3} gelöst und 10 Th. concentrirter $H^{2}SO^{4}$ zugesetzt, so entsteht bei Temperatur unter 60° *Mononitrodiphenyldisulfonchlorid*, $C^{12}H^{7}(NO^{2})(SO^{2}Cl)^{2}$ (Schmp. 130—131°); erwärmt man aber auf 90—95°, so erhält man *Dinitrodiphenyldisulfonchlorid*, $C^{12}H^{6}(NO^{2})^{2}(SO^{2}Cl)^{2}$; Schmp. 166°. Beide Körper bilden schwachgelbe, kurze, dicke, glänzende Krystalle. Das Mononitroprodukt liefert durch langes Koches mit Sn + HCl ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz, welches durch kochendes, reines Wasser zersetzt wird. Nach dem Ausziehen mit siedendem Alkohol krystallisirt das freie *Amidodiphenyldisulfhydrat*, $HS_C^{6}H^{4}_C^{6}H^{3}SH(NH^{2})$ in langen Nadeln aus, welche bei 153° schmelzen. Die Constitution dieses Mercaptans konnte von den Verff. nicht mit Sicherheit festgestelltwerden. Reduktionsversuche mit dem Dinitroprodukt führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ziele.

Derivate des p-Amidodiphenyls (J. Zimmermann [1])). Trocknes Amidodiphenyl, in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler lange Zeit gekocht, geht hierbei in *Di-diphenylsulfoharnstoff*, $CS\left\langle{NHC^6H^4_C^6H^5 \atop NHC^6H^4_C^6H^5}\right.$, über; farblose Blättchen bei 228° schmelzend und in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, so dass man sie nur durch Waschen (mit Alkohol) reinigen kann. Destillirt man den Sulfoharnstoff mit P^2O^5, so geht ein öliger, bald erstarrender Körper über, welcher aus Aether in langen weissen, bei 58° schmelzenden Nadeln krystallisirt und den charakteristischen Senfölgeruch besitzt. Seine Formel ist $S{=}C{=}N_C^6H^4_C^6H^5$; dieses *Diphenylsenföl* ist also isomer mit dem *Benzenylamidophenylmercaptan*, $C^6H^4\left\langle{N \atop S}\right\rangle C_C^6H^5$, nach A. W. Hofmann [2]). — *Diphenylurethan*, $CO\left\langle{NHC^6H^4_C^6H^5 \atop OC^2H^5}\right.$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf eine absolutätherische Lösung von Amidodiphenyl und bildet farblose, bei 110° schmelzende, mikroskopische Nädelchen, welche sich an der Luft bald rothbraun färben. Durch Destillation von Diphenylurethan mit P^2O^5 erhält man *Diphenylcyanat;* kleine an der Luft röthlich werdende Nädelchen. — *Phenylphenylenglycocoll*, $C^6H^5_C^6H^4(HN)_CH^2COOH$, wird durch Einwirkung ätherischer Lösungen von 2 Mol. Amidodiphenyl auf 1 Mol. Monochloressigsäure und Kochen mit Wasser erhalten; es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen. Aehnlich erhält man aus 2 Mol. Amidodiphenyl und 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther beim Erhitzen den *Phenylphenylenglycocolläthyläther*, $C^6H^5_C^6H^4(NH)CH^2COOC^2H^5$, in Form von weissen, verfilzten, bei 95° schmelzenden Nadeln. *Formylamidodiphenyl*, $C^6H^4_C^6H^5_(NH)HCO$, bildet sich durch Erwärmen von Ameisensäureäthyläther mit Amidodiphenyl auf 100° und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmp. 172°. *Benzoylamidodiphenyl*, $C^6H^5_C^6H^4NH_CO_C^6H^5$, besitzt den Schmp. 230° und nicht 226° wie Lüddens [3]) angibt.

Phenylnaphtylcarbazol C. Gräbe und W. Knecht [4]). Kurzer Bericht [5]). C. Gräbe [6]) veröffentlicht jetzt das von Ihm und Glaser [7]) schon früher angewandte Verfahren zur Darstellung von *Carbazol*,

1) Berl. Ber. **13**, 1963.
2) Berl. Ber. **12**, 2359; vergl. auch Jahresber. f. r. Ch. 1879, 316.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 321.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 481.
5) Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 29.
6) Ann. Ch. **202**, 19.
7) Berl. Ber. **5**, 13.

$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!NH$, aus Rohanthracen. Wird Rohanthracen zur Reinigung über Aetzkali destillirt, so hinterbleibt ein Destillationsrückstand, welcher aus reichlichen Mengen von *Kaliumcarbazol*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!NK$, besteht. Wird nun der Rückstand mit Wasser digerirt und ausgewaschen, so wird diese Verbindung zersetzt unter Rückbildung von *Carbazol*, welches zunächst durch Sublimation theilweise gereinigt wird und so ein bei ca 230° schmelzendes Produkt liefert. Zur näheren Charakterisirung der erwähnten Kaliumverbindung hat C. G. im Verein mit B. v. Adlerskron [1]) verschiedene Derivate dargestellt. Erhitzt man Kaliumcarbazol (durch Schmelzen von 2 Th. Carbazol mit 1 Th. Kalihydrat gewonnen) mit der 3—4fachen Menge Jodmethyl auf 170—190°, so entsteht *Methylcarbazol*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!NCH^3$, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 87° schmilzt. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen (aus concentrirten alkoholischen Lösungen) oder Nadeln (aus verdünnten Lösungen). In Wasser ist es unlöslich, in Aether sehr leicht löslich. Mit Säuren bildet es keine Salze. Die *Pikrinsäureverbindung*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!NCH^3 + C^6H^2(NO^2)^3OH$, bildet dunkelrothe Nadeln, welche bei 141° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind. — *Aethylcarbazol*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!>\!N\text{-}C^2H^5$, wird auf analoge Weise dargestellt und krystallisirt in Blättchen von 67—68° Schmp. Seine Pikrinsäureverbindung bildet feine hellrothe Nadeln, schmilzt bei 97° und ist in Alkohol leicht löslich. — *Aethylcarbazolin*, $C^{12}H^{14}(C^2H^5)N$, wird durch direktes Aethyliren des Carbazolins erhalten. (Versuche, die methylirten, resp. äthylirten Carbazole durch Erhitzen mit JH und P in die entsprechenden Carbazoline überzuführen ergaben, dass hierbei die Radikale Methyl und Aethyl eliminirt werden und nur Carbazol und Carbazolin entstehen.) Sein jodwasserstoffsaures Salz, $C^{12}H^{14}(C^2H^5)N \cdot HJ$ entsteht durch Erhitzen von Carbazolin mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° und krystallisirt aus Wasser schwierig in grossen, dicken Tafeln. — *Acetylcarbazolin*, $(C^{12}H^{14}N(C^2H^3O))$, bildet sich leicht durch Er-

---

1) Ann. Ch. **202**, 23; Arch. sc. ph. nat. [3] **8**, 29.

hitzen von Carbazolin mit Acetanhydrid auf 100—120°. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln; Schmp. 98°. — *Tetranitrocarbazol*, $C^{12}H^{5}(NO^{2})^{4}N$, wird durch Nitriren von Carbazol mit der 30fachen Menge HNO^{3} (spec. Gew. 1,49) erhalten. Zuletzt erwärmt man 1—1½ Stunde auf dem Wasserbade. Ausbeute ca 80 % der theoretischen. Der Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich, krystallisirt aus Eisessig in feinen citrongelben Nadeln und besitzt sauren Charakter. Das Kaliumsalz hat, bei 100° getrocknet, die Formel $C^{12}H^{4}(NO^{2})^{4}K$ und wird durch Säuren leicht zersetzt. — Im Anschluss hieran hat W. Knecht[1]) die *Chlorderivate des Carbazols* untersucht. *Trichlorcarbazol*, $C^{12}H^{6}Cl^{3}N$, wird erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Carbazol in Eisessig, bis die Masse hellgrün erscheint. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man schwach grünlich gefärbte Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Das Trichlorcarbazol sublimirt in Nadeln und destillirt annähernd beim Sdp. des Schwefels; längeres Erhitzen auf diese Temperatur bewirkt Zersetzung. Es ist gegen Reagentien sehr beständig und bildet eine in rothen Nadeln krystallisirende, bei 100° schmelzende, sehr unbeständige Pikrinsäureverbindung. *Hexachlorcarbazol*, $C^{12}H^{3}Cl^{6}N$, entsteht beim weiteren Chloriren von Trichlorcarbazol; es krystallisirt in langen gelben Nadeln, schmilzt bei 225° unter Zersetzung und ist weder destillirbar, noch sublimirbar. *Oktochlorcarbazol*, $C^{12}HCl^{8}N$, bildet sich bei der Behandlung von Hexachlorcarbazol mit $SbCl^{5}$; es krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, schmilzt ohne Zersetzung bei 275° und sublimirt in Nadeln.

Verhalten der Chlorderivate gegen:

	conc. $H^{2}SO^{4}$	conc. HNO^{3}	Spuren von HNO^{3}	alkohol. Kali
$C^{12}H^{6}Cl^{3}N$	Ganz hellgrüne Lösung.	Rauch. HNO^{3} greift erst b. Kochen an.	Die Lösung in $H^{2}SO^{4}$ wird smaragdgrün, b. Erhitzen farblos.	Unverändert.
$C^{12}H^{3}Cl^{6}N$	Gelbgrüne Lösung; (schwierig).	Kalte u. heisse HNO^{3} lösen ohne Veränderung.	Die Lösung in $H^{2}SO^{4}$ wird vorübergehend blau, violett, roth und schliesslich gelb.	Unverändert.
$C^{12}HCl^{8}N$	In kalter und heisser $H^{2}SO^{4}$ unlöslich.	Kalte u. heisse HNO^{3} verändern nicht.	Suspendirt man etwas $C^{12}HCl^{8}N$ in kalter $H^{2}SO^{4}$ und fügt etwas HNO^{3} zu, so bildet sich langsam eine prächtig blaue, allmählig goldgelbwerdende Lösung.	Unverändert.

1) Ann. **202**, 27; Arch. sc. ph. nat. [3] **8**, 30.

Bei langem Erhitzen mit $SbCl^5$ auf eine hohe Temperatur wird sowohl das Hexa- als auch das Octochlorcarbazol in *Perchlorbenzol*, C^6Cl^6 (Schmp. 223°), übergeführt; Perchlordiphenyl konnte nicht beobachtet werden, obwohl es nach dem Gesetz von Merz und Weith [1]) sich bilden müsste. Perchlorirungsversuche [2]) allein können also nicht entscheiden, ob ein Körper die Diphenylgruppe enthält oder nicht.

Oxydationsprodukte des Acridins (C. Gräbe und H. Caro [3])). Die Oxydation des Acridins gelingt durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig nur sehr schwierig, leichter durch Erwärmen mit Kaliumpermanganat, wobei je nach den Umständen verschiedene Produkte erhalten werden. Genauer untersucht ist nur die *Acridinsäure* (1 Th. Acridin in schwach alkalischer Lösung, 6 Th. $KMnO^4$ und 100 Th. Wasser; Erwärmen auf dem Wasserbad). Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in siedendem und krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln: $C^{11}H^7NO^4 + 2\,aq$, oder aus wenig Wasser in Tafeln: $C^{11}H^7NO^4 + aq$. Das Krystallwasser beider Modifikationen geht zugleich mit einem Mol. CO^2 bei 120 bis 130° weg. In Alkohol ist die Acridinsäure leicht, in Aether schwer löslich; sie ist zweibasisch und liefert bei der Destillation mit gelöschtem Kalk *Chinolin*, wonach sie also als eine Chinolindicarbonsäure, $C^9H^5N(COOH)^2 + 2\,aq$, aufzufassen ist. Beim Erhitzen auf 120—130° geht die Acridinsäure glatt in eine *Chinolinmonocarbonsäure*, $C^9H^6N(COOH)$, über, welche indessen von der Cinchoninsäure Weidels verschieden ist. Dieselbe schmilzt bei 275°, ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslich und bildet wasserfreie, kleine, undeutliche Krystalltafeln. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen: das Silbersalz $C^9H^6NCOOAg$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen farblosen Säulen, das Kupfersalz $(C^9H^6NCOO)^2Cu$ bildet einen unlöslichen, grünlichbraunen Niederschlag. Das Platindoppelsalz, $(C^{10}H^7NO^2HCl)^2 + PtCl^4$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in röthlichgelben Tafeln. Die Verff. kommen zu dem Schluss, dass dem *Acridin* die Formel $C^9H^5N(C^3H^4)$, etwa:

```
CH    CH
N=————=C——CH
 \C==C/      \\
C/    \C——CH²—CH
 \\——//
CH    CH
```

oder ähnlich, zukommt. Wendet man bei

---

1) Arch. [3] 8 30; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1879, 427: Zetter, Ruoff und Moé.

2) C. Gräbe: Ann. 202, 20.

3) Berl. Ber. 18, 99; Arch. sc. ph. nat. [3] 8, 350.

der Oxydation des Acridins einen Ueberschuss von Permanganat an, so wird die Acridinsäure weiter oxydirt und es entstehen Säuren, welche in ihren Eigenschaften den von Dewar aus Chinolin erhaltenen Säuren entsprechen; deren Untersuchung ist indessen noch nicht abgeschlossen. — Das Oxydationsprodukt des Acridins, welches man durch CrO^3 und Eisessig erhält, besitzt die Formel $C^{13}H^7NO$ (?) und scheint ein Keton zu sein. Man erhält diesen Körper auch durch Kochen von Acridin in Eisessiglösung mit der 3—4fachen Menge $KMnO^4$. Der Körper schmilzt noch nicht bei 320°, sublimirt in gelben Nadeln, die sich nur in siedendem Eisessig reichlicher lösen. Concentrirte H^2SO^4 löst den Körper mit gelber Farbe, Wasser fällt ihn unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Acridin regenerirt.

Aus Ellagsäure erhielt A. Cobenzl [1]) bei langdauernder Einwirkung von Natriumamalgam *γ-Hexaoxydiphenyl* [2]), dessen Acetylverbindung bei 163—164° schmolz.

Durch Schmelzen von *Rufigallussäure* mit Aetzkali erhielt Joseph Schreder [3]) eine Reihe von Umwandlungsprodukten von denen folgende isolirt werden konnten: 1) Der bereits von Malin [4]) erhaltene und als *Oxychinon*, $C^6H^4O^3$, beschriebene Körper. Nach J. S. besitzt diese Verbindung die Formel $C^{24}H^{18}O^{11}$ und ist als ein *ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls* aufzufassen: $\begin{matrix} C^{12}H^4(OH)^5 \\ C^{12}H^4(OH)^5 \end{matrix}\Big\rangle O$. Sie verkohlt bei ca 230° ohne zu schmelzen, und ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein dunkelkornblumenblaue Färbung, welche bald verblasst und auf Zusatz von etwas Na^2CO^3 in lebhaft roth übergeht. Der Körper ist sehr beständig gegen viele Reagentien; bei der Destillation mit Zinkstaub wird *Diphenyl*, $C^{12}H^{10}$, erhalten. — 2) *Salicylsäure*, erkannt durch Schmelzpunkt, Krystallform, Eisenchloridreaktion etc. 3) *m-Oxybenzoësäure*, warzenähnliche Krystallaggregate, süss schmeckend, Schmp. 197°. 4) *γ-Oxyisophtalsäure* [5]), $C^8H^6O^5 + 2H^2O$. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und bei 287,5° schmelzen. Bariumsalz, $C^8H^4BaO^5 + 3H^2O$; basisches Kupfersalz, $C^8H^3cu^3O^5 + 2H^2O$ [6]); Diäthyläther, $C^8H^4(C^2H^5)^2O^5$, monokline Prismen, Schmp. 104°. 5) *Oxyterephtalsäure*, $C^8H^6O^5$. Sie ist identisch mit der von Barth aus Thymol erhaltenen Oxy-

1) Wien. Monatsh. **1**, 670; Wien. Ber. **82**, II 506; Berl. Ber. **18**, 2233.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 432.
3) Wien. Monatsh. **1**, 431.
4) Ann. Ch. Ph. **141**, 345.
5) Berl. Ber. **18**, 491; 703; vgl. auch pag. 366.
6) cu = 31,7.

terephtalsäure und verdankt ihre Entstehung vermuthlich nur einer sekundären Reaktion. — Bezüglich verschiedener, rein theoretischer Betrachtungen über diese in manchen Beziehungen doch auffälligen Resultate muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Schwefelhaltige Derivate des Diphenyls sind von S. Gabriel und A. Deutsch[1]) untersucht worden. *Diphenylmonosulfonchlorid*, $C^{12}H^9SO^2Cl$, wird aus diphenylmonosulfonsaurem Kalium[2]) und PCl^5 erhalten; es bildet schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 115° (uncorr.), welche in Eisessig, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht *Diphenylmonosulfamid*, $C^{12}H^9SO^2NH^2$. Diese Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in kugelförmigen Krystallaggregaten und ist in Wasser und Benzol kaum löslich; Schmp. 227—230°. — Wird das Sulfonchlorid mittelst Sn + HCl reducirt und das Reduktionsprodukt mit Wasserdämpfen abgetrieben, so erhält man *Diphenylmonosulfhydrat (Diphenylmercaptan)*, $C^{12}H^9SH$, als eine schneeweisse Masse vom Schmp. 110—111°, welche in Alkohol, Aether, Eisessig und leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es ist anfangs in Alkalien leicht löslich, verliert aber diese Eigenschaft durch Einwirkung der Luft, indem es wie andere Mercaptane in ein Disulfid übergeht. Das *Quecksilbermercaptid* bildet eine weisse krystalline Fällung. Das *Bleimercaptid* bildet rothbraune mikroskopische Krystalle und liefert bei der trockenen Destillation *Diphenylsulfid*, $(C^{12}H^9)^2S$, nach der Gleichung $(C^{12}H^9S)^2Pb = PbS + (C^{12}H^9)^2S$. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in grossen glänzenden Blättern, welche bei 171—172° schmelzen, und wird in eisessigsaurer Lösung durch $KMnO^4$ zu *Diphenylsulfon*, $(C^{12}H^9)^2SO^2$, oxydirt. Farblose, zu Büscheln vereinigte Blättchen; Schmp. 214—216°. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Diphenylsulfonchlorid mit Diphenyl unter Zusatz von Aluminiumchlorid[3]). — *Diphenyldisulfid*, $C^{12}H^9_S_S_C^{12}H^9$, wird am besten durch Oxydation des Diphenylmercaptans mit verdünnter HNO^3 erhalten. Farblose, flache Nadeln; Schmp. 148—150°; leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Aether und Eisessig. — Durch Reduktion einer ätherischen[4]) Lösung des Monosulfonchlorids mittelst Na-Amalgam entsteht theilweise *Diphenylmonosulfinsäure*, $C^{12}H^9_SO^2H$, ein weisses, feinkörniges Krystallpulver, welches sich

1) Berl. Ber. 13, 386.
2) Zeitschr. Chem. 1871, 259.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 383.
4) Vgl. Berl. Ber. 13, 388 Anm.

gegen 70° unter Schwärzung zersetzt. Ein anderer Theil des Chlorids wird nach folgender Gleichung zersetzt: $C^{12}H^{9}SO^{2}Cl + H^{2} = HCl + SO^{2} + C^{12}H^{10}$; mitunter entsteht auch (bei einem Alkoholgehalt des Aethers) *Diphenylmonosulfonsäureäthyläther*, $C^{12}H^{9}SO^{2}_O_C^{2}H^{5}$, indem folgender Prozess stattfindet: $C^{12}H^{9}SO^{2}Cl + C^{2}H^{5}ONa = NaCl + C^{12}H^{9}SO^{2}_O_C^{2}H^{5}$. Dieser Aether entsteht auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf diphenylmonosulfonsaures Silber; er bildet lange farblose, bei 73—74° schmelzende Nadeln. — Kocht man die Diphenylmonosulfinsäure mit verdünnter HNO^{3}, so wird eine gewisse Menge Sulfonsäure zurückgebildet, gleichzeitig entsteht aber auch *Trisulfondiphenylstickoxyd*, $(C^{12}H^{9}SO^{2})^{3}NO$, welches glänzende, bei 178° schmelzende Nädelchen bildet. — Eine ätherische Lösung von Jodcyan reagirt auf Diphenylmercaptanblei grösstentheils unter Bildung von Diphenyldisulfid nach der Gleichung: $(C^{12}H^{9}S)^{2}Pb + JCN = pbJ + pbCN + (C^{12}H^{9})^{2}S^{2}$; gleichzeitig entsteht aber auch ein stickstoffhaltiger, gegen 84° schmelzender Körper, welcher indessen noch nicht ganz rein erhalten wurde und *Diphenylsulfocyanid*, $C^{12}H^{9}_S_CN$, zu sein scheint. — *Diphenylmonosulfacetsäure*, $C^{12}H^{9}_S_CH^{2}COOH$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge. Man scheidet die Säure durch HCl ab und krystallisirt aus Alkohol um; Schmp. 169—170° (uncorr.). — In ganz analoger Weise werden erhalten *Diphenyldisulfonchlorid*, $C^{12}H^{8}(SO^{2}Cl)^{2}$; glasglänzende Prismen vom Schmp. 203°. *Diphenyldisulfamid*, $C^{12}H^{8}(SO^{2}NH^{2})^{2}$; feine, über 300° schmelzende, weisse Nadeln. *Diphenyldisulfhydrat*, $C^{12}H^{8}(SH)^{2}$, farblose Blättchen; Schmelzpunkt 176°; seine Bleiverbindung ist braunroth. *Diphenyldisulfacetsäure*, $C^{12}H^{8}(S_CH^{2}COOH)^{2}$; schiffförmige, bei 252° schmelzende Krystalle.

Ueber *Diphensäureanhydrid* [1]) machen C. Gräbe und C. Mensching [2]) einige Mittheilungen. Aus denselben ist zu entnehmen, dass: 1) bei der Einwirkung von PCl^{5} auf Diphensäure ein Gemenge von *Diphensäureanhydrid und Diphenylenketon* entsteht; 2) beim Destilliren der Diphensäure neben *Diphenyl* und andern Zersetzungsprodukten, ebenfalls Anhydrid sich bildet. Am leichtesten erhält man das Anhydrid durch Erwärmen mit concentrirter $H^{2}SO^{4}$ auf 120°; es bildet kleine, gelbliche, bei 220° schmelzende Nadeln und besitzt die einfache Formel $C^{14}H^{8}O^{3} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}_CO \\ | \\ C^{6}H^{4}_CO \end{matrix} \!\!> O$ [3]). Beim

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 132.
2) Berl. Ber. 18, 1302.
3) Vgl. weiter unten.

Erhitzen geht es leicht unter CO^2-Abspaltung in *Diphenylenketon*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, über, wonach die Annahme, dass dieses Keton eine Di-o-verbindung sei (Fittig, Schultz), an Wahrscheinlichkeit gewinnt. — Mit Phenol und Zinnchlorid erhitzt bildet Diphensäureanhydrid eine *phtaleïnähnliche Verbindung* von der Formel:
$\begin{matrix} C^6H^4\text{—}C{<}^{C^6H^4OH}_{C^6H^4OH} \\ | \qquad \quad \; \\ C^6H^4\text{—}CO\text{—}O \end{matrix}$ (?), welche sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe löst. Auch Resorcin reagirt mit Diphensäureanhydrid. — Durch Einwirkung von PCl^5 auf das Anhydrid entsteht ein *Chlorid*, $C^{28}H^{16}Cl^2O^5$, welches, aus Petroläther umkrystallisirt, als eine schwach gelbgefärbte, bei 128° schmelzende Krystallmasse erhalten wird und beim Erwärmen mit Alkalien wieder *Diphensäure* liefert. Krystallisirt man das Chlorid aus Alkohol um, so ist das Krystallisationsprodukt chlorfrei und bildet in kohlensauren Alkalien unlösliche Blättchen, welche bei 96—97° schmelzen. — C. G. und C. M. geben dem Chlorid die Formel: $\begin{matrix} C^6H^4\text{—}CO\text{—}O\text{—}CO\text{—}C^6H^4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^4\text{—}COCl \;\; ClCl\text{—}C^6H^4 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C^6H^4\text{—}CO\text{—}O\text{—}CO\text{—}C^6H^4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^4\text{—}CCl^2\text{—}O\text{—}CO\text{—}C^6H^4 \end{matrix}$ und vermuthen, dass auch dem Diphensäureanhydrid die verdoppelte Formel zukomme.

DIPHENYLMETHANGRUPPE.

Lässt man die Dämpfe eines Gemisches aus gleichen Molecülen Benzol und Toluol durch eine rothglühende Röhre gehen, so wird eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen gebildet, welche Th. Carnelley [1]) näher untersucht hat. Folgende Körper konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden: Benzol, Naphtalin, Diphenyl, p-Tolylphenyl, o-p-Ditolyl, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol. Weiter sind folgende neue Kohlenwasserstoffe beschrieben, welche mit den von Gräbe [2]) und Fittig [3]), Berthelot [4]) und Barbier [5]) beschriebenen Diphenylenmethylenen isomer sind: *γ-Methylendiphenylen* (? die Di-m-Verbindung), $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CH^2$, krystalli-

1) Ch. Soc. J. 1880, 701.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 435.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 302.
4) Ann. chim. phys. [4] 12, 222.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 435.

sirt in kleinen Blättchen, schmilzt bei 118° und siedet bei 295° (uncorr.); in heissem Alkohol, sowie in heissem Eisessig ist der Kohlenwasserstoff ziemlich löslich, in Aether leicht löslich. Das *Pikrat*, $C^{13}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$, krystallisirt in glänzenden, blutrothen Nadeln, welche bei 79—81° schmelzen. Das *Chinon*, $C^{13}H^8O^2$, bildet lange, goldgelbe Nadeln, welche aus Alkohol krystallisiren und bei 280—281° schmelzen; es sublimirt ohne erst zu schmelzen (ein *Keton* konnte nicht erhalten werden). Die *Dibromverbindung*, $C^{13}H^8Br^2$, bildet sich leicht durch direktes Bromiren und krystallisirt aus Aether entweder in kleinen Nadeln oder Pyramiden, welche bei 162° schmelzen und bei 149° wieder erstarren. — *δ-Methylendiphenylen*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!>\! CH^2$ (Di-p-Verbindung), krystallisirt ebenfalls in Blättchen, welche bei 205° (uncorr.) schmelzen und bei 320° sieden. Dieser Kohlenwasserstoff ist vielleicht identisch mit *Benzhydrolen* (Linnemann [1])). Mit Pikrinsäure scheint er sich nicht zu verbinden und liefert ebenfalls kein Keton; das *Chinon*, $C^{13}H^8O^2$, schmilzt bei 276—278° (uncorr.) und ist in heissem Eisessig mässig lösslich. — Nicht näher untersucht wurden ein Kohlenwasserstoff $C^{32}H^{26}$; ein bei 293—316° siedender, bei 13° schmelzender Kohlenwasserstoff; zwei andere flüssige Kohlenwasserstoffe (resp. Gemische) bei 359—383° und 404—427° siedend, und ein festes, schwarzes Bitumen.

Diphenyldimethylmethan, $(C^6H^5)^2{=}C(CH^3)^2$, Sdp. 281°, flüssig, ist von Silva [2]) aus $CH^3_CCl^2_CH^3$, C^6H^6 und Al^2Cl^6 erhalten worden.

Durch Einwirkung von Al^2Cl^6 auf Lösungen des Chloranhydrids des *Fluorenalkohols*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!>\! CH(OH)$ [3]), in überschüssigem Benzol, resp. Toluol erhielt V. Hemilian [4]) leicht *Diphenylenphenylmethan*, resp. *Diphenylentolylmethan*. Beide sind mit den Kohlenwasserstoffen, welche man durch Einwirkung von P^2O^5 auf Benzol- resp. Toluollösungen des Fluorenalkohols erhält, identisch. V. H. gibt weiter Mittheilungen über die Darstellung und Eigenschaften des *Diphenyl-p-xylylmethans* und des *Diphenylnaphtylmethans* [5]). Der erstere Kohlenwasserstoff entsteht durch Einwirkung wasserentziehender Reagentien (P^2O^5, H^2SO^4) auf eine Lösung von *Benz-*

---

1) Ann. Ch. Ph. **133**, 1.
2) Bull. soc. chim. **34**, 674.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 322.
4) C.Bl. **11**, 629; Bull. soc. chim. **34**, 325; Berl. Ber. **13**, 678; 2389.

hydrol [1]) in p-Xylol; grosse tafelartige Krystalle, bei 91° schmelzend. Der letztere Kohlenwasserstoff entsteht in analoger Weise aus Benzhydrol und Naphtalin; glänzende, bei 150° schmelzende Nadeln.

Bromsubstitutionsprodukte des Diphenylmethans sind von C. Friedel und M. Bahlson [2]) untersucht worden. Sie geben zunächst einige Notizen über die Darstellung des *Diphenylmethans* aus Benzol und Benzylchlorid bei Gegenwart von Al^2Cl^6. Durch langsames Eintröpfeln von 2 Mol. Brom in 1 Mol. reines Diphenylmethan unter Erwärmen auf 140—150° erhält man *Diphenylmethandibromid*, $(C^6H^5)^2CBr^2$, welches indessen nicht rein erhalten werden konnte, da es sich beim Destilliren unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt und allmählig in (sehr unreines) *Tetraphenyläthylen* übergeht. Bei der Behandlung des unreinen, in Toluol gelösten Kohlenwasserstoffs mit Na resultirt *Tetraphenyläthan*, $C^{26}H^{22}$, welches in Nadeln vom Schmp. 204—206° krystallisirt. Durch Erhitzen mit viel Wasser auf 150° geht das Dibromid zum grössten Theil in *Benzophenon*, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\rangle CO$, über. — Bei Einwirkung von nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Diphenylmethan, erhält man das *Bromid* $C^6H^5\text{_}CHBr\text{_}C^6H^5$, eine fast weisse Krystallmasse, welche bei 45° schmilzt. Es ist in »Benzin« sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in verwirrten, dünnen Nadeln. Seine alkoholische Lösung reagirt mit Kaliumalkoholat sehr lebhaft unter Bildung *Aethylbenzhydroläther* [3]), $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\rangle CH\text{_}O\text{_}C^2H^5$; ölige bei 288° siedende Flüssigkeit (Ausbeute ca 85% der theoretischen). Vermuthlich war dem Aether Linnemanns (loc. cit.) Triphenylcarbinol beigemengt. Ebenso erhält man den Aether durch Kochen des Monobromids mit überschüssigem Alkohol. *Benzhydrolamyläther*, auf analoge Weise erhalten, bildet eine ölige, gegen 310° siedende Flüssigkeit. Das flüssige *Benzhydrolacetat*, aus Kaliumacetat und $(C^6H^5)^2CHBr$ erhalten, siedet bei gegen 300° und liefert bei der Behandlung mit Kaliumalkoholat *Benzhydrol*, Schmp. 65°. Auch durch Wasser wird das Diphenylmonobrommethan zersetzt und zwar bildet sich in der Wärme Benzhydrol und *Benzhydroläther*, $(C^6H^5)^2\text{_}CH\text{_}O\text{_}CH\text{_}(C^6H^5)^2$, C. F. und M. B. geben seinen Schmelzpunkt auf 110° an (vgl. Linnemann, loc. cit.!). Bei langem Stehen

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 305.
2) Bull. soc. chim. 33, 337.
3) Linnemann, Ann. Ch. Ph. 133, 17; daselbst ist der Sdp. 183° in 283° zu corrigiren.

mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur Benzhydrol. — Ammoniak wirkt auf die Monobromverbindung in verschiedener Weise [1]). Alkoholisches Ammoniak reagirt unter Bildung des *Benzhydroläthyläthers*; durch concentrirtes wässriges Ammoniak, dagegen entstehen zwei Amine: das *secundäre Amin*, $[(C^6H^5)^2{=}CH]^2NH$, krystallisirt aus heissem Alkohol leicht in Nadeln, welche bei 136° schmelzen. Der Körper ist völlig indifferent und liefert eine in langen, goldgelben, sechsseitigen Tafeln krystallisirende Pikrinverbindung. Das *primäre Amin*, $(C^6H^5)^2{=}CH_NH^2$, aus dem Bromhydrat durch Ammoniak abgeschieden, bildet eine langsam erstarrende, ölige Flüssigkeit, welche gegen 295° siedet. Dieses Amin bildet Salze, welche in kaltem Wasser meist schwer, in heissem Wasser leichter löslich sind und in Nadeln krystallisiren. Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr schwer löslich; orangegelbe Nadeln ohne Krystallwasser. Verff. schlagen für beide Amine die Namen *Benzhydrylamin* und *Dibenzhydrylamin* vor. — Durch das Wasser der Ammoniaklösung wird gleichzeitig die Bildung einer kleinen Menge *Benzhydrol* veranlasst (vgl. oben). Wird das Diphenylmonobrommethan [2]) mit Quecksilbercyanid auf 165° längere Zeit erwärmt und das entstandene Cyanid durch alkoholische Kalilauge verseift, so erhält man nach dem Ansäuren reichlich *Diphenylessigsäure* [3]) welche aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt und bei 148° schmilzt. Ihr Silbersalz bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher sich am Licht schwärzt. Mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt liefert die Säure Benzophenon. — Nitrirt man reines Diphenylmethan unter Abkühlung mit einer HNO^3 vom spec. Gew. 1,53 und erwärmt nach beendeter Reaktion auf ca 70°, so erhält man *Tetranitrodiphenylmethan*, $H^2C\begin{cases}C^6H^3(NO^2)^2\\C^6H^3(NO^2)^2\end{cases}$, welches aus Eisessig in schwach gelblichen, schweren Nadeln vom Schmp. 172° krystallisirt und bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig *Tetranitrobenzophenon*, $CO\begin{cases}C^6H^3(NO^2)^2\\C^6H^3(NO^2)^2\end{cases}$, liefert. Diese Verbindung krystallisirt in kurzen hellgelben Nädelchen, welche bei 225° schmelzen (W. Staedel [4])).

Nach der Angabe von Ad. Claus und H. Hansen [5]) entstehen

1) Bull. soc. chim. **33**, 547 und 587.
2) Bull. soc. chim. **33**, 589.
3) Ann. Ch. **155**, 17; Jahresber. f. r. Ch. **1873**, 361.
4) Vgl. Inauguraldiss. von Schäfer, Freiburg 1880.
5) Berl. Ber. **13**, 897; besonders Anm.

bei der Darstellung von o-Cymol (aus o-Bromtoluol und Propylbromid nach der Methode von Fittig) leicht grössere Mengen von *o-Ditolyl*, sobald die Temperatur des Reaktionsgemisches über 8 bis 10° C. steigt. A. Cl. sucht hierauf eine neue Darstellungsweise der Ditolyle zu gründen.

Paul Schoop [1]) hat die Untersuchungen O. und E. Fischers [2]) auf die Reaktion zwischen Aethylendibromür, resp. Acetylentetrabromür und Dimethylanilin ausgedehnt. Durch längeres Digeriren von Aethylendibromür mit Dimethylanilin erhält man die Basis *Tetramethyldiamidodiphenyläthan*, $\begin{matrix} H^2C_C^6H^4N(CH^3)^2 \\ | \\ H^2C_C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$, welche in vielen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und in zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirt; Schmp. 50°, Sdp. über 300°. Ihre Salze zersetzen sich in der Wärme (schon bei 100°) und sind fast alle sehr leicht löslich. Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C^{18}H^{24}N^2$ 2 JH krystallisirt und ist sehr leicht zersetzlich. Wendet man zu seiner Darstellung jodhaltige Jodwasserstoffsäure an, so erhält man gleichzeitig ein Jodsubstitutionsprodukt. Das *Platindoppelsalz*, $C^{18}H^{24}N^2J \cdot 2HCl + PtCl^4$, ist in Alkohol und Wasser schwer löslich. *Das oxalsaure Salz* ist in Wasser löslich und zersetzt sich schon bei 80°; es hat die Formel $C^{18}H^{24}N^2 + 2\,C^2H^2O^4$. — Die *Pikrinsäureverbindung*, $C^{18}H^{24}N^2 + 2\,C^6H^2(NO^2)^3OH$, ist ein hellgelber, in Alkohol leicht löslicher Körper. — *Oktomethyltetraamidotetraphenyläthan*,

$$\begin{matrix} HC\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{cases} \\ | \\ HC\begin{cases} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{cases} \end{matrix},$$

entsteht in ganz analoger Weise aus Acetylentetrabromür und Dimethylanilin. Schmp. 90°; Sdp. 300° C. Spiessige, zu Büscheln vereinigte Krystalle. — Das *Platindoppelsalz*, $C^{34}H^{42}N^4$ $4\,HCl + 2\,PtCl^4$, ist ein hellgelber, amorpher Niederschlag, welcher sich schon bei 100° und in Lösung noch leichter zersetzt. — Die *Pikrinsäureverbindung* bildet hellgelbe Schuppen, welche in Aether schwer löslich und nach der Formel $C^{34}H^{42}N^4 + C^6H^2(NO^2)^3OH$ zusammengesetzt sind. Die Untersuchung der Oxydationsprodukte beider Basen ist noch nicht abgeschlossen; sie liefern Aldehyde, Chinone, resp. nur Chinone und Farbstoffe.

Tetraphenyläthan, $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{H}{C}_\overset{H}{C}\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$, entsteht durch Reduktion

---

1) Berl. Ber. 18, 2196. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 412.

(Sn+HCl) des *Diphenylcarbinoläthers*[1], $\begin{matrix}(C^6H^5)^2CH \\ (C^6H^5)^2CH\end{matrix}\rangle O$. (A. Sagumeny[2])). S. hält die symmetrische Formel des Kohlenwasserstoffs für sicher gegenüber den Ansichten Zincke's und Thörners[3]) und stellt für β-*Benzpinakolin*[3]) die Formel $(C^6H^5)^2C_C_(C^6H^5)^2$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) auf. Schliesslich berichtet S. noch, dass Benzophenon durch Reduktion mit $Zn+C^2H^4O^2$ glatt in *Benzpinakon* über geht.

Stilbendicyanid, $\begin{matrix}C^6H^5_C_CN \\ \| \\ C^6H^5_C_CN\end{matrix}$, erhielt C. L. Reimer[4]) durch Einwirkung von Brom auf *Benzylcyanid*, das auf 170° erhitzt war; es bildet glänzende Blättchen; Schmp. 158°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol, CS^2, Eisessig und namentlich in Chloroform. Kochende Kalilauge zersetzt es unter Entwicklung von NH^3. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirende *Diphenylfumarsäureanhydrid*, $\begin{matrix}C^6H^5_C_CO \\ \| \\ C^6H^5_C_CO\end{matrix}\rangle O$, Schmp. 155°; sublimirbar. In Alkalien löslich unter Bildung von Salzen der *Diphenylfumarsäure*. (Zweibasisch.) Es sind beschrieben: K^2-, NH^4-, Ag^2-, Ag-, Ba- und Ca-Salz. Die Destillation des Ca-Salzes mit Aetzkalk lieferte Stilben. Der *Aethylester der Diphenylfumarsäure*, aus neutralem Silbersalz und Jodäthyl, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform in schönen, zugespitzten Prismen, Schmp. 54°. Erhitzt man das Anhydrid mit wässerigem Ammoniak auf 180°, so entsteht das bei 213° schmelzende, in grossen, gelben Nadeln krystallisirende *Diphenylfumarimid*, $\begin{matrix}C^6H^5_C_CO \\ \| \\ C^6H^5_C_CO\end{matrix}\rangle NH$. Bei der Verseifung des Stilbendicyanids entstehen in kleiner Menge als Nebenprodukte Blausäure und Benzoësäure. Zink und Salzsäure erzeugt aus Stilbendicyanid eine nicht basische, bei 208° schmelzende Verbindung, in Nadeln krystallisirend. Bemerkenswerth ist, dass sich Diphenylfumarsäureanhydrid auch bei Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäure, die auf 230—240° erhitzt ist, bildet.

Als Hauptprodukt der Einwirkung von Kupferpulver auf *Benzotrichlorid* hat Hanhardt[5]) reichliche Mengen *Tolandichlorür*,

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 306.
2) Berl. Ber. 18, 2392; Bull. soc. chim. 34, 329.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 400.
4) Berl. Ber. 18, 742.
5) Berl. Ber. 18, 209.

$C^{14}H^{10}Cl^2$, erhalten. Dasselbe schmilzt bei 140° und geht durch Reduktion mit Na-Amalgam und Wasser in ein Gemenge aus Kohlenwasserstoffen, durch Jodwasserstoff dagegen bei höherer Temperatur glatt in *Dibenzyl* über.

TRIPHENYLMETHANGRUPPE.

O. Doebner [1]) hat seine Untersuchungen über die *Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen* [2]) fortgesetzt. *Resorcinbenzeïn* entsteht aus 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Resorcin nach der Gleichung $C^7H^5Cl^3 + 2\,C^6H^4(OH)^2 = C^{19}H^{14}O^4 + 3\,HCl$. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig in regelmässig ausgebildeten, gelben Prismen oder concentrisch gruppirten Nadeln, welche violettroth fluoresciren. Bei 100° getrocknet haben sie die Formel $C^{38}H^{30}O^9 = 2\,C^{19}H^{14}O^4 + H^2O$. Trocknet man bei 130°, so findet Anhydridbildung statt und die Verbindung hat die Formel $C^{38}H^{26}O^7$. Bei der Reduktion mit Zn + HCl geht das Resorcinbenzoïn in *Tetraoxytriphenylmethan*, $C^6H^5{-}\underset{\mid \atop H}{C}\begin{matrix}{-}C^6H^3{<}{OH \atop OH}\\ {-}C^6H^3{<}{OH \atop OH}\end{matrix}$, über; zolllange, farblose, bei 171° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol, Eisessig, Aether und Alkalien leicht sich lösen; aus letzterer Lösung wird die Verbindung durch Säuren wieder gefällt. Oxydationsmittel führen sie leicht wieder in den Farbstoff über. — *Tetrabromresorcinbenzeïn*, $C^{19}H^{10}Br^4O^4$, ist dem Eosin sehr ähnlich und krystallisirt nicht gut, da es in den meisten Lösungsmitteln nicht oder kaum löslich ist. Seine Alkalisalze sind in Wasser schwer, in Alkohol mit granatrother Farbe leicht löslich; die Lösungen färben Wolle und Seide ächt. Das Resorcinbenzeïn lässt sich nicht acetyliren, auch von Alkalibisulfit wird es nicht aufgenommen (Unterschied von Phenolbenzeïn).

Adolf Baeyer [3]) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner im Verein mit J. Grabowsky, C. Schraube, J. B. Burkhardt, P. Friedländer und A. Schillinger ausgeführten Untersuchungen über die *Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen* übersichtlich zusammengestellt. Wir lassen hier

1) Berl. Ber. 18, 610.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 409; 1879, 448.
3) Ann. Ch. 202, 36—140.

zunächst das Inhaltsverzeichniss folgen; während bereits beschriebene Verbindungen [1]) nur dem Namen nach aufgezählt werden, soll über die wichtigsten neuen Verbindungen am Schlusse des Referats noch eine kurze Notiz folgen. — *Cap. I. Abkömmlinge des Diphenylphtalids (Phtalophenon), welche zur Gruppe des Triphenylmethans gehören:* Diphenylphtalid. Triphenylcarbinol-o-carbonsäure. Triphenylmethan-o-carbonsäure. — *Cap. II. Diphenylphtalidderivate, welche zur Gruppe des Anthracens gehören:* Phenylanthranol, $C^{20}H^{14}O$. Acetylphenylanthranol, $C^{20}H^{13}O(C^{2}H^{3}O)$. Phenyloxanthranol, $C^{20}H^{14}O^{2}$. Phenylanthracen, $C^{20}H^{14}$. Phenylanthracendihydrür, $C^{20}H^{16}$. Condensationsprodukt, $C^{26}H^{18}O$, aus Phenyloxanthranol und Benzol. — *Cap. III. Ueberführung des Diphenylphtalids in das Phtaleïn des Phenols:* Dinitrodiphenylphtalid, $C^{20}H^{12}(NO^{2})^{2}O^{2}$. Diamidodiphenylphtalid, $C^{20}H^{12}(NH^{2})^{2}O^{2}$. — *Cap. IV. Das Phtaleïn des Phenols und seine Derivate, welche sich vom Triphenylmethan ableiten:* Phenolphtaleïn = Dioxydiphenylphtalid, $C^{20}H^{14}O^{4}$. Diacetylphenolphtaleïn, $C^{20}H^{12}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Methyläther des Phenolphtaleïns. Chlorid des Phenolphtaleïns, $C^{20}H^{12}Cl^{2}O^{2}$. Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure. Sulfosäure des Phenolphtaleïns. Tetrabromphenolphtaleïn, $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{4}$. Diacetyltetrabromphenolphtaleïn, $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. — Phtalin des Phenols, eine Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure, $C^{20}H^{16}O^{4}$. Diacetylphenolphtalin, $C^{20}H^{14}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Das Chlorid des Phenolphtalins, eine Dichlortriphenylmethan-o-carbonsäure, $C^{20}H^{14}O^{2}CO^{2}$. Tetrabromphenolphthalin, $C^{20}H^{12}Br^{4}O^{4}$. Diacetyltetrabromphenolphtalin, $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Das Phtalol des Phenols, $C^{20}H^{18}O^{3}$. Triacetylphenolphtalol, $C^{20}H^{15}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{3}$. — *Cap. V. Abkömmlinge des Phenolphtaleïns, welche sich vom Anthracen ableiten:* Phenolphtalidin, ein Dioxyphenylanthranol, $C^{20}H^{14}O^{3}$. Tetrabromphenolphtalidin, $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{3}$. Diacetyltetrabromphenolphtalidin, $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Phenolphtalidinchlorid, ein Dichlorphenylanthranol, $C^{20}H^{12}Cl^{2}O$. Das Chlorid des Phenolhydrophtalidins, $C^{20}H^{14}OCl^{2}$. Phenolhydrophtalidin. Das Phtalideïn des Phenols, ein Dioxyphenylanthranol, $C^{20}H^{14}O^{4}$. Diacetylphenolphtalideïn, $C^{20}H^{12}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Tetrabromphenolphtalideïn, $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{4}$. Diacetyltetrabromphenolphtalideïn, $C^{20}H^{8}Br^{4}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Phenolphtalideïnchlorid, ein Dichlorphenyloxanthranol, $C^{20}H^{12}Cl^{2}O^{2}$. Verbindungen des Phtalideïns mit den Phenolen. — *Cap. VI. Einwirkung von Ammoniak auf Phenolphtaleïn und seine Derivate:*

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 303; 1878, 393, 432, 485; 1879, 454.

Diimidophenolphtaleïn, $C^{20}H^{16}N^{2}O^{2}$. Tetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C^{20}H^{12}Br^{4}N^{2}O^{2}$. Dinitrodibromdiimidophenolphtaleïn, $C^{20}H^{12}Br^{2}(NO^{2})^{2}N^{2}O^{2}$. Tetraacetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C^{20}H^{8}Br^{4}N^{2}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{4}$. — *Cap. VII. Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns:* Bromrosochinon, $C^{12}H^{4}Br^{4}O^{2}$. Bromhydrorosochinon, $C^{12}H^{6}Br^{4}O^{2}$. — *Cap. VIII. Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Phtaleïn- und Phtalideïnverbindungen:* Dioxybenzophenon, $C^{13}H^{10}O^{3}$. Diacetyldioxybenzophenon, $C^{13}H^{8}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Tetrabromdioxybenzophenon, $C^{13}H^{6}Br^{4}O^{3}$. Dioxybenzhydrol. — *Cap. IX. Bildung von Oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit concentrirter H^2SO^4.* Dibromoxyanthrachinon und Dibromphenol. — *Phenylanthranol*, $C^6H^5\text{—}C\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^4 \diagdown \\ \diagdown C^6H^4 \diagup\end{smallmatrix}C\text{—}OH$, entsteht durch Einwirkung concentrirter H^2SO^4 (3 Theile) auf Triphenylmethancarbonsäure (1 Theil) und Ausgiessen in Wasser. Es bildet gelbe luftbeständige Nädelchen und verhält sich dem *Anthranol*[1]) sehr ähnlich. Bei der Behandlung mit dem 3—4fachen Gewicht Acetanhydrid geht es in *Acetylphenylanthranol*, $C^{20}H^{13}O(C^{2}H^{3}O)$, über. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelben, sternförmig gruppirten, bei 165—166° schmelzenden Nadeln; in kleinen Mengen destillirt sie ohne Zersetzung. Die Lösung in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton fluorescirt blau. Concentrirte H^2SO^4 zersetzt sofort, verdünnte Alkalien und kohlensaure Alkalien verändern nicht. — Bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig liefert das Phenylanthranol *Phenyloxanthranol*, $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup C(HO)(C^6H^5) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$; farblose, spitze, rhombische Täfelchen vom Schmp. 208°. Mit concentrirter H^2SO^4 scheint dieser Körper Sulfosäuren zu bilden, ebenso mit Acetanhydrid Acetylverbindungen. Durch Zinkstaub wird das Phenyloxanthranol reducirt; Antimonchlorid scheint Condensationsprodukte zu bilden. — *Phenylanthracen*, $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup C\text{—}C^6H^5 \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\end{smallmatrix}C^6H^4$, entsteht aus dem Phenylanthranol durch Reduktion mittelst Zinkstaub. Es bildet gelbe, stark lichtbrechende Blättchen, welche bei 152—153° schmelzen und in vielen Mitteln leicht löslich sind, verbindet sich mit Pikrinsäure (rothe Krystalle) und gibt bei der Oxydation Phenyloxanthranol. Reducirt man Phenylanthranol oder besser Phenyloxanthranol mit Jodwasserstoff, so entsteht neben wasserstoff-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 336.

reicheren Körpern, *Phenylanthracendihydrür*, $C^{20}H^{16}$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht auch auf dieselbe Weise direkt aus Triphenylmethancarbonsäure. Er bildet nach der Destillation ein farbloses, krystallinisch 'erstarrendes Oel. Die feste Masse schmilzt bei 120 bis 120,5°. Wahrscheinlich entstehen auch Tetrahydrür, resp. Di- und Hexahydrür bei der Reduktion des Phenyloxanthranols. — Mit Benzol bildet Phenyloxanthranol ein Condensationsprodukt von der Formel $C^{26}H^{18}O$, nach der Gleichung $C^{20}H^{14}O^{2} + C^{6}H^{6} = C^{26}H^{18}O + H^{2}O$. — *Phenolphtalol*, $C\begin{cases}-C^6H^4OH\\-C^6H^4OH\\-C^6H^4CH^2OH\\-H\end{cases}$, wird durch Reduktion von Phtalin in essigsaurer Lösung mittelst Na-Amalgam erhalten. Es bildet grosse, prismatische (aus verdünnter Essigsäure krystallisirt) oder spiessige Krystalle (aus heissem Wasser krystallisirt); Schmp. 190°. Die Verbindung ist in Chloroform und Benzol unlöslich und wird durch concentrirte H^2SO^4 sofort roth gefärbt (Unterschied von dem Phtalin). Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung entsteht Phenolphtaleïn. — *Triacetylphenolphtalol* erstarrt zu einer bei 40° schmelzenden glasigen Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnte und unzersetzt destillirt. — *Phenolphtalidinchlorid*, $C^6H^4\begin{matrix}\diagup C-C^6H^4Cl\\ \mid \quad \diagdown C^6H^3Cl\\ \diagdown C-OH\end{matrix}$, erhält man leicht durch Reduktion von Phtalideïnchlorid mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Gelbes, äusserst elektrisches Pulver, Schmp. ca. 170°, leicht oxydirbar; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt, sublimirt und destillirt theilweise. Bei der Oxydation entsteht wieder Phtalideïnchlorid, bei weiterer Reduktion mit Na-Amalgam aber *Hydrophalidinchlorid*, $C^6H^4\begin{matrix}H\diagdown\ \diagup C^6H^4Cl\\ C\\ \diagup\diagdown C^6H^3Cl\\ C\\ H\diagup\ \diagdown OH\end{matrix}$. Diese Verbindung krystallisirt in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche sich an der Luft sehr leicht oxydiren, bei 56° schmelzen und vorsichtig erhitzt, sublimiren. Sein Verhalten gegen concentrirte H^2SO^4 in der Kälte und Wärme, sowie gegen JH und gelben P, ist nicht genauer untersucht worden. — *Phenolhydrophtalidin*, das Reduktionsprodukt des Phtalidins (durch Zn und HCl), bildet einen farblosen, schmierigen Körper, welcher durch concentrirte H^2SO^4 ein rothes Condensationsprodukt und bei weiterer Reduktion mit Na-Amalgam *Phtalol* liefert. Das endliche Reduktionspro-

dukt des Phtaleïns und des Phtalideïns ist also identisch. — Die *Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen* bilden zumeist amorphe, gefärbte, pulverförmige Niederschläge, welche sehr schwierig zu reinigen sind und sich in Alkalien mit meist blauer oder violettblauer Farbe lösen.

o-Kresolphtaleïn und seine Derivate (Georg Fraude [1])). Man erhält das Phtaleïn aus Kresol (2 Th.), Phtalsäureanhydrid (3 Th.) und Zinnchlorid (2 Th.); Erhitzen auf 120—125° ist nöthig. Schmp. 213—214°. Formel:

$$C \begin{cases} C^6H^3\left\langle{CH^3 \atop OH}\right. \\ C^6H^3\left\langle{CH^3 \atop OH}\right. \\ C^6H^4CO \end{cases} \quad \text{(C und CO durch O verbunden)}$$

— Die *Diacetylverbindung* bildet eine weisse, amorphe Masse, welche bei 73—75° schmilzt und in Weingeist, Aether und Aceton leicht löslich ist, daraus aber nicht krystallisirt. — Die *Dibenzoylverbindung* erhält man durch Kochen von o-Kresolphtaleïn mit Benzylchlorid; sie bildet glänzende prismatische Krystalle, welche beim Trocknen Krystallbenzol verlieren und bei 195—196° schmelzen. — *Dibrom-o-kresolphtaleïn*, $C^{22}H^{16}Br^2O^4$, schmilzt bei 250°, löst sich in Alkalien mit blauer und in concentrirter H^2SO^4 mit rosarother Farbe, welche auf Zusatz von etwas HNO^3 in Dunkelpurpurroth übergeht. Die Lösung des Dibromphtaleïns in NaOH wird durch Zinkstaub zu Bromphtalin reducirt. — *Monobrommono-o-kresolphtaleïn*,

$$C \begin{cases} C^6H^2Br\left\langle{CH^3 \atop OH}\right. \\ C^6H^4COOH \\ =O \end{cases}$$

, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 228° schmelzen. Die Lösung in verdünnten Laugen ist farblos, die Lösung in concentrirter H^2SO^4 rein gelb. Die Verbindung ist eine 2-basische Säure und ihrem ganzen Verhalten nach eine substituirte o-Benzoylbenzoësäure. Durch Einwirkung von PCl^5 liefert sie ein *Brommonokresolphtaleïnchlorid*,

$$C \begin{cases} C^6H^2BrCl \cdot CH^3 \\ C^6H^4COOH \\ =O \end{cases}$$

, welches kleine, weisse, bei 208—210° schmelzende Krystalle bildet. — *Dinitro-o-kresolphtaleïn* wird in kleinen, gelben Krystallen erhalten, welche bei 240° schmelzen und bei der Reduktion Amidophtaleïn liefern. — *Methyloxyanthrachinon*, $C^{15}H^{10}O^3$; *Brommethyloxyanthrachinon*, $C^{15}H^9BrO^3$; *Methylalizarin*, $C^{15}H^{10}O^4$, sind

1) Ann. Ch. **202**, 153; Jahresb. f. r. Ch. 1879, 455 (kurze Notiz) und 1879, 495.

bereits genauer beschrieben [1]. — Durch Reduktion des o-Kresolphtaleïns mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man das *o-Kresolphtalin*, $H{-}C{\begin{matrix}{-}C^6H^3\ CH^3\ OH\\{-}C^6H^3\ CH^3\ OH\\{-}C^6H^4{-}COOH\end{matrix}}$; concentrisch gruppirte, kleine Nadeln, welche bei 217—218° schmelzen und an der Luft sich wieder langsam oxydiren; H^2SO^4-Lösung: rothgelb, auf Zusatz von etwas HNO^3 in dunkelgrün übergehend. Die *Acetylverbindung*, $C^{22}H^{18}O^4(C^2H^3O)^2$, schmilzt bei 138—140°. — *Dibrom-o-kresolphtalin*, $C^{20}H^{18}Br^2O^4$, durch Reduktion des Phtaleïnbromids oder durch direktes Bromiren des Phtalins gewonnen, schmilzt bei 236° und löst sich ohne Färbung in Alkalien. — *Phtalidin-* und *Phtalideïn*-Verbindungen des o-Kresol werden in derselben Weise gewonnen wie die betreffenden Verbindungen des Phenols. Das Phtalidin bildet grünlichgelbe amorphe Massen, deren ätherische Lösung schön grün fluorescirt. In Alkalien ist es mit rothbrauner Farbe löslich. Durch Oxydation wird es in *Phtalideïn* übergeführt, dessen Lösung in concentrirter H^2SO^4 intensiv violett gefärbt ist. — Das o-Kresolphtaleïn ist also seinem ganzen Verhalten nach dem Phenolphtaleïn sehr ähnlich; es bildet indessen nur Di- und keine Tetrasubstitutionsprodukte.

Phloroglucinphtaleïn, $C^{20}H^{12}O^7 = O{<}\begin{matrix}(OH)^2H^2C^6\\(OH)^2H^2C^6\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C^6H^4CO\\O\end{matrix}$ (CO und O ringförmig verbunden), hat Gustav Link [2] aus Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in gelblichen, fein verzweigten, mikroskopisch kleinen Nädelchen. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Bei 240° zersetzt es sich ohne zu schmelzen. In Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe; beim Erwärmen oder beim Liegen an der Luft färbt es sich tief orangeroth. — *Phloroglucinphtalin* entsteht durch Reduktion des Phtaleïns in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, ist schwer rein zu erhalten und krystallisirt nicht. Man erhält es als amorphe, plastische, knetbare Masse. — *Diresorcinphtaleïn*, $C^{32}H^{22}O^{10} = C{\begin{matrix}{-}C^{12}H^6(OH)^4\\{-}C^{12}H^5(OH)^4\\{-}C^6H^4CO\end{matrix}}$ (C und CO über O ringförmig verbunden), aus Diresorcin und Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinnchlorid erhalten, krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen mit $5^1/_2$ H^2O, aus Essigsäure in bü-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 495.
2) Berl. Ber. 18, 1652.

schelförmig gruppirten Nadeln. Es verwittert an der Luft. Seine Lösung in Alkalien ist indigblau, die Lösung in concentrirter H^2SO^4 violett gefärbt. Bei 245° schwärzt es sich, ohne zu schmelzen. — *Diresorcinphtalin*, $C^{32}H^{24}O^{10}$, schiesst aus seinen wässrigen Lösungen in farblosen Blättern an. Bei 238° schmilzt es unter Zersetzung und krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, dicken Prismen, welche $8^1/_2$ Mol. H^2O enthalten und an der Luft verwittern.

Die *Verbindungen der o-Benzoylbenzoësäure mit den Phenolen* werden von H. v. Pechmann [1]) beschrieben. Nach längeren theoretischen Entwicklungen, auf welche wir nur aufmerksam machen können, werden folgende Verbindungen beschrieben: *Monooxydiphenylphtalid*, $C\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4OH\\C^6H^4CO\\O\end{cases}$, wird am besten erhalten aus 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure (nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt), 1 Th. Phenol und 3 Th. Zinnchlorid. Es scheidet sich aus einer mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzten absolut-ätherischen Lösung in farblosen Krystallgruppen aus, welche bei 155° schmelzen. Die Verbindung ist nur in Wasser und Ligroïn fast unlöslich. Beim Erwärmen mit concentrirter H^2SO^4 auf 100° erfolgt Spaltung in die Componenten, beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Benzoësäure und *Oxybenzophenon*, identisch mit dem Döbners'schen *Benzoylphenol* [2]) (Schmp. 132°, Schmp. der Benzoylverbindung 112—113°). Gegen Alkalien, gegen PCl^5 und andere Reagentien verhält sich das Monooxyddiphenylphtalid wie Phenolphtaleïn (siehe das.). — Die *Acetverbindung*,

$C\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^4\text{-}O\text{-}C^2H^3O\\C^6H^4\text{-}CO\\O\end{cases}$, bildet strahlige, kugelförmige Krystallaggregate und schmilzt bei 135—136°. — Das *Dibromid*, $C\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^2Br^2OH\\C^6H^4CO\\O\end{cases}$, krystallisirt in rosettenförmig vereinigten Spiessen vom Schmp. 196°. Beim Erwärmen mit concentrirter H^2SO^4 tritt Spaltung ein in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure, welche sofort Condensation zu Anthrachinon erleidet. Auch das Dibromid entspricht in seinem Verhalten ganz dem Phtaleïn. Die *Acetylverbindung* des Dibro-

1) Berl. Ber. 13, 1608. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 307; 1877, 446.

mids krystallisirt in farblosen Prismen; Schmp. 170—172°. — *Monoxydiphenylmethancarbonsäure*, $HC\begin{smallmatrix} -C^6H^5 \\ -C^6H^4OH \\ -C^6H^4COOH \end{smallmatrix}$, das Reduktionsprodukt (Phtalin) des Monoxydiphenylphtalids, bildet farblose, glänzende Nadeln, welche bei 210° schmelzen. — Durch Behandlung mit concentrirter H^2SO^4 erhält man aus dem Phtalin die entsprechende Phtalidinverbindung: *Monoxyphenylanthranol*,

$$C^6H^4\begin{smallmatrix} C(OH) \\ C \\ C^6H^4OH \end{smallmatrix}C^6H^4$$

eine nicht krystallisirende Masse, deren ätherische Lösung prachtvoll grün fluorescirt und welche bei der Oxydation mit Kaliummanganat das Phtaleïn: *Monoxyphenyloxanthranol* liefert, dessen *Acetylverbindung*, $C^6H^4\begin{smallmatrix} C(O) \\ C \\ OH \quad C^6H^4OC^2H^3O \end{smallmatrix}C^6H^4$, farblose, bei 207—208° schmelzende Nadeln bildet. Verseift man diesen Aether, so erhält man das *Phtaleïn*, $C^6H^4\begin{smallmatrix} C(O) \\ C \\ OH \quad C^6H^4OH \end{smallmatrix}C^6H^4$, in gelblichen Krystallen; Schmp. unsicher; bei 175° tritt Erweichung ein und Schmelzen unter Bräunung bis 194°. Gegen concentrirte H^2SO^4 ist die Verbindung sehr beständig; Anthrachinonbildung tritt erst bei sehr hoher Temperatur ein.

H. Schwarz [1]) veröffentlicht seine Untersuchungen über das *Homofluoresceïn und dessen Derivate*. Beschrieben werden: Darstellung des Homofluoresceïns. Homofluoresceïn, $C^{23}H^{18}O^5$ = Trimethylfluoresceïn. — Salze des Homofluoresceïns. — Derivate: Bromhomoeosine. Trijodhomoeosin. Tetraacetylhomofluoresceïn. — Nitroderivat: Hexanitromonoxyhomofluoresceïnnitrat. Verhalten desselben gegen Aetzammoniak. Reduktion zur Aminbase. Bildung der Hexanitrohomofluoresceïncyaminsäure.

Das *Isosuccineïn des Resorcins*, $C^{16}H^{12}O^5$, hat J. Rosicki [2]) erhalten, indem er Isobernsteinsäure (aus α-Monobrompropionsäure mittelst des Cyanids erhalten) mit Resorcin und concentrirter H^2SO^4

1) Berl. Ber. 18, 543. 2) Berl. Ber. 18, 208.

auf 120—155° erhitzte: Man erhält gelbbraune Flocken, welche nicht krystallisiren und durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden. Das Isosuccineïn ist in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich, die letztere Lösung ist schwach roth und fluorescirt schön grün; beim Erhitzen über 270° zersetzt es sich.

Carl Zulkowsky [1]) theilt in einer ausführlichen Abhandlung weitere Resultate seiner Untersuchungen über das *Corallin* [2]) mit. Z. nimmt an, dass die Bildung des Aurins und des Corallinphtaleïns nach der Gleichung $2C^2O^4H^2 + 9C^6H^5(OH) = 2\underbrace{C^{19}H^{14}O^3}_{\text{Aurin}} + \underbrace{C^{20}H^{16}O^4}_{\text{Corallinphtalin}}$ $+ 7H^2O$ vor sich gehe. Nach der neuen Vorschrift ist es zweckmässig, ein Erwärmen des Phenols mit der H^2SO^4 zu vermeiden. Gute Resultate erhält man folgendermassen: 1 Th. Phenol werden mit 1/2 Th. H^2SO^4 (66° B.) gemischt, hierauf 0,6—0,7 Th. wasserfreie Oxalsäure zugesetzt und das Ganze ca. 24 Stunden lang auf 120—130° C. erwärmt. Ausbeute 60—70 %. — Die Reinigung des Rohprodukts und die Trennung in die einzelnen Verbindungen geschah wie früher [2]); dabei wurde als neu das Auftreten von stahlblauen Krystallen beobachtet, welche indessen noch nicht untersucht wurden. — *Oxydirtes Aurin*, $C^{19}H^{16}O^6$, (früher als »violette Nadeln« beschrieben) besitzt in allen Eigenschaften den Charakter eines Superoxydhydrats [3]). Durch langes Kochen mit Alkohol tritt Reduktion zu *Leukaurin*, $C^{19}H^{16}O^3$, ein, welches hierdurch in sehr reinem Zustande gewonnen werden kann. — Die in Würfeln krystallisirende- schwefligsaure Verbindung [3]) hat, im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet, die Formel $2(C^{19}H^{14}O^3) + SO^2 + H^2O$; SO^2 und H^2O gehen bei 100° vollständig weg. — Mit Acetanhydrid gibt das oxydirte Aurin hauptsächlich *Diacetylaurin*, $C^{23}H^{18}O^6$; weisse, tafelförmige Krystalle. — Durch Oxydation von Aurin mit mangansaurem Kali entsteht ein mit dem vorigen identisches *oxydirtes Aurin*. Beide oxydirte Aurine liefern mit Eisessig die Verbindung $C^{19}H^{14}O^5(C^2H^4O^2)^2$, welche beim Stehen über Kalk und und Schwefelsäure in $C^{19}H^{14}O^5(C^2H^4O^2)$ übergeht. — *Leukaurin*, $C^{19}H^{16}O^3$, gibt mit Acetanhydrid ein *Triacetylleukaurin*, schneeweisses Krystallpulver. Durch Oxydation mit mangansaurem Kali entsteht wahrscheinlich *Aurinchinon*. — *Aurin*. Seine Verbindung

---

1) Ann. Ch. 202, 179; C.Bl. 11, 428, 457, 474.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 415; 1879, 447.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 447.

mit H^2SO^3 hat die oben angegebene Formel; man erhält sie am einfachsten, indem man Aurin in Kalilauge löst, Natriumdisulfit zersetzt und mit Salzsäure fällt. Die ursprünglichen Krystalle enthalten noch 3 Krystallwasser, welche aber im Vacuum schon bei Zimmertemperatur weggehen. — *Methylaurin*, $C^{20}H^{16}O^3$, ist nach Z. wahrscheinlich ein Derivat des Triphenyläthans von der Formel:

$$H^3C - C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4O \end{cases}$$

(with a bracket connecting the C of the H^3C group to the O of C^6H^4O). Mit concentrirter Salzsäure in weingeistiger Lösung behandelt, liefert es den Körper $C^{28}H^{25}ClO^4$, welcher in grossen Säulen von hellrother Farbe und himmelblauem Flächenschimmer krystallisirt und durch Waschen mit heissem Wasser alles Chlor als HCl abgibt. Leitet man in eine heiss gesättigte, weingeistige Lösung von Methylaurin SO^2, so scheidet sich ein amorpher, carminrother Satz ab, welcher indessen sehr unbeständig und in seiner Zusammensetzung sehr schwankend ist. Bei der Oxydation des Methylaurins mit mangansaurem Kali findet ein Zerfall des Moleküls statt und es entstehen verschiedene Produkte. In einem Falle erhielt Z. eine Verbindung, $C^{16}H^{14}O^3$, welche in blutrothen, mikroskopischen, dreiseitigen, metallglänzenden Prismen krystallisirte. — Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Methylaurin bei Kochhitze entsteht ein in schönen, farblosen Prismen krystallisirender Körper, sehr wahrscheinlich *Diacetylmethylaurin*, welcher aber beim Umkrystallisiren seine procentische Zusammensetzung verändert. — Analog verhält sich das *Leukomethylaurin*, $C^{20}H^{18}O^3$, gegen Acetanhydrid. Z. erhielt grosse, spiessige Krystalle, deren Zusammensetzung der eines Monoacetylproduktes ziemlich nahe kam; ein Triacetylprodukt, welches zufolge der Analogie des Leukomethylaurins mit Leukorosolsäure hätte entstehen sollen, konnte nicht nachgewiesen werden. — Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak [1]) auf 180° geben Aurin und Methylaurin *Rosanilin*. — Kocht man oxydirtes Aurin mit Wasser, so bleibt *Aurin* in grösster Reinheit zurück, während ein oder mehrere Körper in Lösung gehen und beim Erkalten in bräunlichen oder mattrothen Krystallen anschiessen. — *Hydrocyanaurin*, aus Aurin nach der Methode von Gräbe und Caro [2]) dargestellt, bildet tafelförmige, farblose Krystalle. Methylaurin liefert kein analoges Produkt, sondern es entstehen harzige, nicht krystallisirbare Massen.

---

1) Wien. Monatsh. 1, 777.

2) Ann. Ch. 179, 200; Jahresber. f. r. Ch. 1875, 326.

— Alkalische Lösungen von Aurin, oxydirtem Aurin und Methylaurin absorbiren sehr rasch Sauerstoff aus der Luft; die beiden letzteren liefern dabei, wie es scheint, undefinirbare, harzige Oxydationsprodukte. — Weitere Untersuchungen, insbesondere über die Einwirkung von Brom auf die krystallisirenden Corallinbestandtheile, kündigt K. Z. an.

Aurin: Ph. de Clermont und J. Frommel [1]).

Ueber *Amidotriphenylmethan* [2]) berichtet Otto Fischer [3]) im Verein mit Ph. Greiff [4]), Jos. Ziegler [5]) und Ludw. Roser [6]). O. F. theilt zunächst seine Ansichten mit über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat bei Gegenwart von Chlorzink. Die beste Ausbeute an *Diamidotriphenylmethan*, $C^{19}H^{18}N^2$, erhält man nach folgendem Verfahren: Salzsaures Anilin (2 Mol.) wird mit Chlorzink innig verrieben und unter Umrühren nach und nach Benzaldehyd (3 Mol.) eingetragen. Man erwärmt zunächst auf dem Wasserbade, schliesslich aber im Oelbad auf 110—120°. Nach Zusatz von H^2SO^4 destillirt man unzersetztes Benzaldehyd ab und isolirt dann die Basis mit Natronlauge. Man reinigt sie mit Hülfe ihrer Benzolverbindung, $C^{19}H^{18}N^2 + C^6H^6$, welche in farblosen Prismen oder kugeligen Aggregaten krystallisirt, in Ligroïn sehr schwer löslich ist und durch Erwärmen auf 110° oder durch Kochen mit Säuren alles Benzol verliert. Die so gereinigte Basis krystallisirt aus Aether in farblosen, kugeligen Aggregaten und schmilzt bei 139°. Ihr Sulfat krystallisirt aus warmem verdünntem Alkohol in Nadeln; das Platindoppelsalz ist wasserfrei und bildet fleischfarbene Flocken. Gegen salpetrige Säure zeigt die Verbindung das normale Verhalten einer primären Basis. Sie ist mit der von C. Böttinger [7]) aus Benzalchlorid und Anilin dargestellten Basis völlig identisch. (Vgl. die Replik C. Böttinger's [8]).) — Wendet man statt des Benzaldehyds *p-Nitrobenzaldehyd* an (nach der Methode von Lauth und Grimaux aus p-Nitrobenzylchlorid und salpetersaurem Blei dargestellt), so erhält man in ganz analoger Weise eine in gelben, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten anschliessende *Nitrobase*, welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *p-Leukanilin* liefert. — Auf verschiedene Farbenreaktion der Leukobasen, welche sich besonders zu Vorlesungs-

1) Arch. Pharm. [3] **16**, 231; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 446.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 444.
3) Berl. Ber. **18**, 665.
4) Berl. Ber. **18**, 669.
5) Berl. Ber. **18**, 671.
6) Berl. Ber. **18**, 674.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 227.
8) Berl. Ber. **18**, 958.

versuchen eignen, sei hiermit aufmerksam gemacht. — Aus m-Nitrobenzaldehyd erhält man analog ein *Pseudoleukanilin*. Die als Zwischenprodukt erhaltene *Nitrobase*, $C^{19}H^{17}N^{3}O^{2}$, krystallisirt mit 1 Mol. Benzol in citronengelben, concentrisch gruppirten Krystallen, welche bei 81° schmelzen und beim Erhitzen auf 110—120° ihr Benzol verlieren. Die benzolfreie Basis krystallisirt aus wasserfreiem Aether in hellgelben Krystalldrusen; Schmp. 136°. Ferner ist noch das Jodmethylat der Nitrobase beschrieben. — Das durch Reduktion mit Zn + HCl aus dem Nitrodiamidotriphenylmethan erhaltene *Pseudoleukanilin* krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 145° unter vorherigem Erweichen schmelzen und die Formel ($C^{19}H^{19}N^{3}$ + $C^{6}H^{6}$) besitzen. Wird diese Benzolverbindung mit $H^{2}SO^{4}$ gekocht und mit Ammon gefällt, so erhält man die reine Basis nach dem Umkrystallisiren aus Aether in Form von völlig farblosen, linsengrossen Rosetten, welche wahrscheinlich Aether an Stelle von Krystallwasser enthalten. Bei 100° verwittern sie und schmelzen dann bei 150°. Das Jodmethylat der Basis krystallisirt schlecht. Das Platindoppelsalz ist ein gelber, krystalliner Niederschlag, [2($C^{19}H^{19}N^{3}$ · 3 HCl) + 3 $PtCl^{4}$]. — Durch Oxydation der einzelnen Basen entstehen meist violette und grüne Farbstoffe. — *Amidotriphenylmethan*, $(C^{6}H^{5})^{2}{=}CH_C^{6}H^{4}NH^{2}$, ist aus *Dimethylamidotriphenylmethan* [1]) nur schwierig zu gewinnen. Am besten erhält man es direkt aus Benzhydrol und salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Chlorzink. Die Basis krystallisirt als $C^{19}H^{17}N$ + $C^{6}H^{6}$ in farblosen bei 83—84° schmelzenden Nadeln, welche schon bei 69° erweichen. Das Benzol entweicht bei 100°. Die reine Basis krystallisirt aus Aether und Ligroïn in Form farbloser Blättchen; Schmp. 83—84°. Platinsalz, $C^{19}H^{17}NHCl$ + $PtCl^{4}$; gelbes Krystallpulver. Schwefelsaures, salzsaures und salpetersaures Salz krystallisiren aus angesäuertem, heissem Wasser in perlmutterglänzenden Nadeln. Das Jodmethylat bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 184—185°; es ist mit dem Jodmethylat aus Dimethylamidotriphenylmethan identisch. — O. F. und L. R. erwähnen noch beiläufig, dass die Salze dieser letzteren Base bei grosser Kälte ebenso schön krystallisiren, als die Salze der nicht methylirten Amidoverbindung.

Während Dimethylanilin mit Bittermandelöl bei Gegenwart von Chlorzink leicht Condensationsprodukte liefert, reagirt *Dimethyl-p-toluidin* selbst nicht bei 120—130°. *Dimethyl-o-toluidin* wirkt

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 409.

bei 120—130° nur sehr langsam ein und nur das *Dimethyl-m-toluidin* besitzt dieselbe Reaktionsfähigkeit wie Dimethylanilin. Die aus Dimethyl-m-toluidin entstehende Base ist dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan ganz analog und hat die Formel $C^{25}H^{30}N^{2}$; sie krystallisirt in dicken, bei 109° schmelzenden Prismen, ist in Benzol, heissem Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwer und in Wasser nicht löslich. Bei der Oxydation liefert sie indessen *keinen* dem Bittermandelölgrün entsprechenden Farbstoff (Otto Fischer, C. Riedel [1])).

A. Rosenstiehl [2]) bespricht ausführlich die *Constitution des Rosanilins* und analoger Farbstoffe; da die Abhandlung lediglich theoretischer Natur ist, so kann hier nur darauf verwiesen werden.

Emil und Otto Fischer [3]) haben nachgewiesen, dass das sog. *o-Rosanilin* (aus o-Toluidin) gar nicht existirt. Aus chemisch reinem, durch vielfaches Umkrystallisiren der Acetverbindung erhaltenen o-Toluidin erhielten Sie in der Fuchsinschmelze nur geringe Spuren (höchstens 0,25 %) Fuchsin, dagegen beträchtliche Mengen von gelben und rothen Azofarbstoffen. E. und O. F. halten es darnach für bewiesen, dass es nur das p-Toluidin ist, dessen Methylgruppe beim Rosanilinprozess die Verkettung von 3 Benzolen zu einer Triphenylmethangruppe bewirkt.

Ueber ein *zinnhaltiges Rosanilin*, $SnCl(C^{6}H^{4}NH^{2})^{3}$, welches ein Derivat des Triphenylstannomethans $(C^{6}H^{5})^{3}SnH$ sein würde, vgl. bei Anilin pag. 253.

Zum Nachweis von *Fuchsin* im Wein schlägt F. König [4]) eine Methode vor, welche sich darauf gründet, den Farbstoff auf reiner, weisser Wolle zu fixiren, die Wollfaser durch Kalilauge zu zerstören und das Rosanilin aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln. In dieser ätherischen Lösung lässt sich, nach der Trennung von der Kalilauge, auf Zusatz von einem Tropfen Essigsäure auch die geringste vorhandene Spur Fuchsin nachweisen, da in diesem Falle deutliche Rothfärbung des Aethers eintritt.

Zur Darstellung von Sulfosäuren des Rosanilins verwendet Emil Jacobsen [5]) statt rauchender Schwefelsäure das Schwefelsäuremonochlorhydrin, $SO^{3}ClH$.

J. Ziegler [6]) beschreibt einige Verbindungen der von O. Fischer [7]) aus Cuminaldehyd und Dimethylanilin dargestellten

1) Berl. Ber. **18**, 807.
2) Bull. soc. chim. **33**, 342, 401, 426; **34**, 675.
3) Berl. Ber. **18**, 2204.
4) Berl. Ber. **18**, 2263.
5) Berl. Ber. **18**, 294 (Pat.).
6) Berl. Ber. **18**, 786.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 445.

Leukobase *Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan*. Chlorhydrat, $C^{26}H^{32}N^{2} \cdot 2\,HCl$, weisses, äusserst hygroskopisches Pulver. Pikrat, $C^{26}H^{32}N^{2} + 2\,C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$, prachtvoll zeisiggrüne Krystalle; Schmp. 156°; bei 220° tritt Explosion ein. Jodmethylat, $C^{26}H^{32}N^{2} \cdot 2\,CH^{3}J$, schneeweisse, bei 200° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser sich sehr leicht lösen. Chlorplatinat, $C^{26}H^{32}N^{2}(HCl)^{2} + PtCl^{4}$, gelber, krystalliner Körper. — Durch Einwirkung concentrirter HNO^{3} erhält man eine in gelben, bei 206° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz, welche Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan zu sein scheint; die Propylgruppe wäre demnach abgespalten worden. — Von dem früher [1]) erwähnten grünen Farbstoffkörper hat J. Z. das salzsaure, essigsaure und pikrinsaure Salz dargestellt.

Frühere Mittheilungen ergänzend, macht O. Döbner [2]) einige Mittheilungen über die *Base des Malachitgrüns*, $C^{6}H^{5}C(OH)\text{-}[C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}]^{2}$. In ganz reinem Zustande ist sie fest und krystallisirt in farblosen, würfelähnlichen Gebilden; Schmp. 132°; in Berührung mit siedendem Wasser schmilzt sie ebenfalls. Aether löst die frisch gefällte Base leicht, die krystallisirte nur schwierig. Weitere Lösungsmittel sind Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und Ligroïn. Die Salze mit organischen Säuren, sowie die neutralen mineralsauren Salze sind prachtvoll grün; das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat sind sehr leicht löslich, das Oxalat schwerer löslich und das Pikrat fast unlöslich in Wasser. Die sauren Salze sind rothgelb und werden schon durch Wasser wieder zersetzt. *Pikrat:* $C^{23}H^{24}N^{2}C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$. *Oxalat:* $2\,C^{23}H^{24}N^{2}\,3C^{2}O^{4}H^{2}$; glänzende, grüne Prismen. *Zinkdoppelsalz:* $3(C^{23}H^{24}N^{2}HCl) + 2\,ZnCl^{2} + 2H^{2}O$, dunkelgrüne, glänzende Krystalle. *Jodmethylat:* $C^{23}H^{24}N^{2}H^{2}O\;2\,CH^{3}J$, bildet rosettenförmig gruppirte hellgrüne Nadeln, welche aus heissem Wasser krystallisiren und bei 171—172° unter Zersetzung schmelzen. Die Base des Malachitgrüns ist durch eine hohe Beständigkeit ausgezeichnet. Mit concentrirter Salzsäure auf 250° erhitzt zersetzt sie sich. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich reichlich *Benzoyldimethylanilin*, $C^{6}H^{5}CO\text{-}C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}$. — Mit concentrirter oder rauchender $H^{2}SO^{4}$ bildet die Base verschiedene Sulfosäuren, von denen die *Monosulfosäure*, $C^{23}H^{23}N^{2}SO^{3}H$, gut krystallisirt. Man erhält sie rein mit Hülfe ihres Natriumsalzes, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Dieses Salz wird (in Lösung) an der Luft blau-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 445. 2) Berl. Ber. 13, 2222.

grün und diese blaugrüne Lösung auf Zusatz von etwas Mineralsäure rein grün. Die freie Sulfosäure bildet grüne Nadeln mit rothbraunem Reflex und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. *Magnesiumsalz*, $(C^{23}H^{23}N^2SO^3)^2Mg + 4H^2O$, concentrisch gruppirte Nadeln. *Calciumsalz*, $(C^{23}H^{23}N^2SO^3)^2Ca + 3H^2O$, fast farblose Nadeln. Die übrigen Salze der Monosulfosäure sind meist schwer löslich. — Ein *Nitroprodukt*, welches wahrscheinlich $6NO^2$-Gruppen enthält, konnte nicht rein erhalten werden, weil es in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. — Das Reduktionsprodukt, $C^{23}H^{26}N^2 = C^6H^5CH[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$, der Malachitgrünbase ist mit der von O. Fischer[1]) aus Bittermandelöl einerseits, Benzalchlorid andererseits und Dimethylanilin (bei Gegenwart von Chlorzink) erhaltenen Base $C^{23}H^{26}N^2$ identisch. — Bei Methyldiphenylamin, $CH^3N(C^6H^5)^2$, Diäthylanilin $C^6H^5N(C^2H^5)^2$ und Diamylanilin, $C^6H^5N(C^5H^{11})^2$, bewirkt Benzotrichlorid ebenfalls die Bildung schön grüner Farbstoffe. O. D. kommt zu dem Schlusse, dass die Substitution der Amidwasserstoffe des Anilins durch Alkohol- und andere Kohlenwasserstoffradikale nur die Nuance des grünen Farbstoffes bedingt, dass dagegen die Sustitution von Benzolwasserstoff im Dimethylanilin durch Alkoholradikale die Farbstoffbildung verhindert. Andere, nicht zur Benzolreihe gehörende Basen, z. B. α- und β-Dimethylnaphtylamin, geben ebenfalls keine Farbstoffe.

Farbstoffe.

Neue Farbstoffe. — R. Gottheil[2]) stellt *Eupittonsäure* aus dem schweren Holztheeröl dar. Durch Behandlung mit Alkalilauge und Zusatz von Kochsalz wird Pyrogallussäuredimethyläther und Methylpyrogallussäuredimethyläther abgeschieden und durch Kochen mit Sodalösung und Einblasen von Luft oxydirt. Die Eupittonsäure wird dann durch HCl abgeschieden. — F. Grässler[3]) benutzt SO^3 oder SO^3HCl zur Herstellung der *Amidoazobenzolsulfosäuren* und deren Homologen. — *Grüne Farbstoffe* erhält F. de Lalande[4]) durch Behandeln der Sulfoderivate des Dibenzylanilins, Dibenzyltoluidins und Benzyldiphenylamin mit Oxydationsmitteln. — *Rouge*

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 442; 444.
2) D. R.P. 9328 vom 12. Oktbr. 1878; Dingl. pol. J. **237**, 255; Berl. Ber. **13**, 1150.
3) D. R.P. Kl. 22. Zusatz Nr. 9384 vom 28. Septbr. 1879; Dingl. pol. J. **237**, 153.
4) D. R.P. Kl. 22 Nr. 9569 vom 25. Juli 1879; Dingl. pol. J. **237**, 154.

français ist nach den Untersuchungen W. v. Miller's [1]) ein Gemenge der Natronsalze zweier Sulfosäuren, einer gelben, $SO^3H-C^6H^4N^2-(\beta)C^{10}H^6OH$, und einer rothen $SO^3H-C^{10}H^6N^2-(\beta)C^{10}H^6(OH)$. — *Biebricher Scharlach* wird nach R. Nietzky [2]) dargestellt indem man das Säuregelb des Handels diazotirt und mit β-Naphtol verbindet. — Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht nach O. Fischer [3]) sehr wahrscheinlich *Malachitgrün.* — Königswasser reagirt auf *Orcin* unter Bildung eines in Alkalien mit dunkelkirschrother Farbe löslichen Farbstoffes von der Formel $C^{21}H^{17}ClN^2O^6$ (S. Reymann [4])). — *Homofluorescein* [5]): vgl. H. Schwarz. — Neue *Azofarbstoffe* sind von J. H. Stebbins [6]) erhalten worden. — Rothe und orange Farbstoffe stellt J. Levinstein [7]) aus α- oder β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzol dar. — Bindschedler und Busch [8]) stellen einen grünen Farbstoff dar, indem sie das Tetramethyldiamidotriphenylmethan O. Fischer's in eine Sulfosäure überführen und diese oxydiren. — Theilig und Klaus [9]) und J. Schmidlin [10]) geben Verbesserungen zum Färben und Drucken mit Anilinschwarz an. — Violette, blaue und grüne Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von gechlorten Chinonen auf secundäre und tertiäre aromatische Monoamine (Meister, Lucius und Brüning [11])). — Ad. Herran und Alfr. Chacedé [12]) stellen Farbstoffe dar durch Einwirkung von Nitrobenzol resp. Nitrotoluol auf Anilin resp. Homologe desselben unter Zusatz von Metalldoppelchloriden, z. B. Aluminiummagnesiumchlorid, -manganchlorid, -zinkchlorid etc. — *Schwarze Farbstoffe* stellen Ad. d'Andiron und G. Wegelin [13]) aus Gemengen von Anilin mit Xylidin oder Cumidin, aus Gemengen von flüssigem und festem Toluidin, oder aus Gemengen von flüssigem Toluidin mit

---

1) Dingl. pol. J. **237**, 155; Berl. Ber. **13**, 268.
2) Dingl. pol. J. **237**, 155; Berl. Ber. **13**, 542 und 800.
3) Dingl. pol. J. **237**, 156; Berl. Ber. **13**, 807.
4) Dingl. pol. J. **237**, 156; Berl. Ber. **13**, 809.
5) Dingl. pol. J. **237**, 157; Berl. Ber. **13**, 543.
6) Dingl. pol. J. **237**, 157; Berl. Ber. **13**, 574.
7) Dingl. pol. J. **237**, 157; Engl. Pat. Nr. 623 vom 15. Febr. 1879.
8) D. R.P. Kl. 22, Nr. 10410 vom 10. Juni 1879; Dingl. pol. J. **237**, 465; Berl. Ber. **13**, 1251.
9) D. R.P. Kl. 8 Nr. 9904 vom 8. Nov. 1879; Dingl. pol. J. **237**, 465.
10) Engl. Pat. Nr. 3161 vom 6. Aug. 1879; Dingl. pol. J. **237**, 465.
11) D. R.P. Nr. 8251 vom 24. Juni 1879; Berl. Ber. **13**, 212; Dingl. pol. J. **235**, 317.
12) D. R.P. Nr. 7991 vom 28. Dezbr. 1878; Berl. Ber. **13**, 211.
13) Engl. Pat. Nr. 4123 vom 11. Oktbr. 1879; Berl. Ber. **13**, 2012.

Xylidin oder Cumidin dar. — Eine Reihe von Patenten ist den Farbwerken von Meister, Lucius und Brüning [1]) ertheilt worden und zwar betreffend ein Verfahren der Oxydation von Leukobasen und deren Sulfosäuren mit Hülfe von gechlorten Chinonen. Die erhaltenen Farbstoffe sind grün und blauviolett bis rothviolett.

Coeruleïn gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin einen neuen Farbstoff. Die Lösung, goldgelb mit grüner Fluorescenz, wird mit Ammoniumsulfit blau und gibt dann mit Eisenbeize bläulichgrüne, mit Alaunbeize blaue Töne (Prudhomme [2])).

Für *Violanilin* $C^{18}H^{15}N^{3}$ und Triphenylendiaminblau, $C^{16}H^{12}N^{2}$ stellen Ch. Girard und A. Pabst [3]) durch Thatsachen nicht weiter begründete Constitutionsformeln auf.

AROMATISCHE KETONE.

Methylketol, $\left[C^6H^4\langle{}^{CH^2-C-CH^3}_{\underline{\quad\quad}\overset{\|}{N}}\right]$, nennen A. Baeyer und O. R. Jackson [4]) eine mit dem Skatol isomere Verbindung. Man erhält sie, indem man das ölige Nitroprodukt des *Methylketons der Phenylessigsäure* mit Ammoniak und Zinkstaub am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt und dann im Dampfstrom destillirt. Methylketol krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Blättchen, ähnlich dem Skatol; es riecht indolartig, gibt die Fichtenholzreaktion und schmilzt bei 59°. Unzersetzt destillirbar. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln, die Pikrinsäureverbindung ebenfalls. Auf Zusatz von etwas Bromwasser (resp. angesäuerter Chlorkalklösung) zu einer Methylketollösung tritt eine augenblicklich wieder verschwindende Bläuung ein; salpetrige Säure färbt die Lösung gelb. — Ausbeute: ca. 10 % des angewandten Phenylacetons.

Skatol wird nach A. Baeyer [5]) auf folgende Weise aus Indigo erhalten: Indigo wird mit Zinn und Salzsäure bei Kochhitze reducirt. Der ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit viel Zinkstaub gemischt und aus metallner Retorte destillirt. Aus dem Destillationsprodukt entfernt man Anilin durch Salzsäure, extrahirt mit Ligroïn und fällt dieses Extrakt durch eine benzolische Lösung

---

1) D. R.P. Nr. 11412 vom 11. Novbr. 1879; Berl. Ber. **13**, 2099 und 2446; D. R.P. Nr. 11811 vom 12. Novbr. 1879; Berl. Ber. **13**, 2100 und 2447.
2) Monit. scient. [3] **10**, 1282.
3) Bull. soc. chim. **34**, 37.
4) Berl. Ber. **13**, 187.
5) Berl. Ber. **13**, 2339.

von Pikrinsäure. Wird die Pikrinverbindung mit mässig concentrirter Natronlauge destillirt, so wird nur das Indol zerstört und man erhält Skatol, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 93—94° schmilzt. Das Indigskatol riecht rein stechend und nicht fäcalartig wie das Eiweissskatol; im übrigen sind beide identisch.

Auf eine Abhandlung von J. Ossikowszky [1]): »*Beitrag zur Lehre über die chemische Constitution des Tyrosins und Skatols*« sei hiermit verwiesen.

Alfred Einhorn [2]) untersuchte das *Isopropylphenylketon*. Er constatirte, dass dasselbe bei —100° (in fester Kohlensäure und Aether) krystallinisch erstarrt, aber schon bei —20° wieder flüssig wird. Der Siedepunkt liegt bei 219,5° unter einem Druck von 749 mm. Mit Natriumbisulfit gibt es keine Verbindung. Die Oxydation mit Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganat gab CO^2, Essigsäure und Benzoësäure. Ein Versuch zur Synthese des Ketons aus Quecksilberdiphenyl und Isobutyrylchlorid [3]) gab nicht das gewünschte Resultat. Durch Erhitzen des Ketons mit Zinkstaub wurde Isobutylbenzol dargestellt. Normal-Propylphenylketon gab unter gleicher Bedingung Normal-Butylbenzol. Aus beiden Kohlenwasserstoffen wurden zur Feststellung ihrer Identität Sulfosäuren, aus diesen die Chloride und Sulfamide dargestellt. Durch Nitriren des Isopropylphenylketons wurde neben einem öligen ein bei 94° schmelzendes, in schönen Tafeln krystallisirendes Mononitroprodukt erhalten; in kleineren Mengen entstand auch ein bei 119° schmelzendes Nitroprodukt. Das ölige Nitroprodukt lieferte bei der Oxydation mit $KMnO^4$ eine Mischung der drei Nitrobenzoësäuren.

Werden äquivalente Mengen von Benzylchlorid und Phenylacetat mehrere Tage am Rückflusskühler mit einander erhitzt, so entsteht ein zwischen 310 und 320° siedendes, schwach gelbes, blau fluorescirendes Oel von der Zusammensetzung $C^{25}H^{24}O^3$. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge entstehen: ein in Alkali unlöslicher Körper $C^{10}H^{10}O$ (Sdp. 290—300°, Schmp. 39°, wahrscheinlich *Cinnamyl-methyl-keton*), Essigsäure und *Benzylphenol* [4]) (Sdp. 320—322°, Schmp. 80—81°). Versetzt man Benzylchlorid und Phenylchlorid mit etwas Aluminiumchlorid, so verläuft

1) Berl. Ber. 18, 328.
2) Inauguraldiss. Tübingen 1880.
3) Isobutyrylchlorid erhält man leicht bei Einwirkung v. PCl^3 auf trockene Isobuttersäure in Wasserbadsiedhitze; es siedet bei 88 bis 91°.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 301.

die Reaktion mit grosser Heftigkeit und in kurzer Zeit. Unter Salzsäureentwicklung entsteht wieder der Körper $C^{25}H^{24}O^{3}$, nebenbei aber auch Acetanhydrid, Toluol und Anthracen. — Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Aethylacetat auf 150° entstehen HCl, Acetanhydrid, Aethyläther und *Stilben* (W. H. Perkin und W. R. Hodgkinson [1]).

Oskar Döbner [2]) hat nach dem zur Darstellung der aromatischen *Oxyketone* eingehaltenen Verfahren auch *Amidoketone* dargestellt. Lässt man *Phtalsäureanilid (Phtalanil)* [3]) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink auf einander wirken, so entsteht *Phtalsäure-Benzoanilid* (benzoylirtes Phtalanil), $C^6H^5CO_C^6H^4N{=}(CO)^2{=}C^6H^4$, welches aus Eisessig in grossen farblosen Nadeln anschiesst, welche bei 183° schmelzen. In Alkohol und Aether ist die Verbindung nur schwer löslich; aus ersterem krystallisirt sie in Blättchen. Durch alkoholisches Kali wird daraus das freie *Benzoanilin*, $C^6H^5_CO_C^6H^4NH^2$, (Amidobenzophenon) erhalten. Diese Base krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen; Schmp. 124°. Sie ist in heissem Wasser ziemlich löslich, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Das salzsaure Salz schiesst aus Wasser in grossen Krystallen an, das schwefelsaure Salz ist weit schwerer löslich und bildet Nadeln. Das Chloroplatinat wird in gelben Nadeln erhalten. — Die Untersuchungen sollen ausgedehnt und fortgesetzt werden.

Eine neue Synthese des *Desoxybenzoïns*, $C^6H^5CH^2_CO_C^6H^5$, C. Gräbe und Bungerer [4]).

Zwei *Dinitrodesoxybenzoïne* erhielt P. Golubeff [5]). Beide krystallisiren in Nadeln; eines schmilzt bei 114—116°, das zweite bei 125—126°. Das niedrig schmelzende Produkt liefert bei der Oxydation mit CrO^3 ein neues *Dinitrobenzyl* (Schmp. 205—206°), ferner *Nitrobenzoësäure und Nitrodracylsäure.*

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylanilin erhielten W. Staedel und O. Siepermann [6]) eine *sauerstoffhaltige Basis* $C^{16}H^{17}NO = C^6H^5_CO_CH^2_C^6H^4_N(CH^3)^2$. Dieselbe ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether schwer und in Benzol und Toluol leichter löslich. Sie bildet grosse, gelbe Prismen, welche bei 120° (? unter Zersetzung) schmelzen. Die Alkaloïdre-

---

1) Ch. Soc. J. 1880, 721; Berl. Ber. 14, 261.
2) Berl. Ber. 13, 1011.
3) Laurent und Gerhardt: Ann. Ch. 68, 33.
4) Arch. sc. ph. nat. [3] 8, 20; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 424, 497.
5) C.Bl. 11, 629; Bull. soc. chim. 34, 345; Berl. Ber. 13, 2403.
6) Berl. Ber. 13, 841.

agentien erzeugen in der schwach salzsauren Lösung der Base gefärbte Niederschläge. Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Tafeln. Eisenchlorid, Platinchlorid, verdünnte HNO^3 oxydiren die Basis beim Erwärmen. — Das *Jodmethylat* der Base, $C^{16}H^{17}NO\ CH^3J$, bildet schöne farblose Krystalle; daraus erhält man durch feuchtes Silberoxyd die *Ammoniumbase,* welche Kohlensäure aus der Luft anzieht und deren Carbonat in grossen, wohlausgebildeten Säulen oder Tafeln krystallisirt. Die Salze der Ammoniumbase, sowie das Chloroplatinat und Chloroaurat krystallisiren ebenfalls gut. Von den dimethylirten Toluidinen zeigt nur das m-Toluidin ein analoges Verhalten.

Behandelt man das Chlorür der Isophtalsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid, so entsteht der Hauptsache nach *Isophtalophenon* gemäss den Gleichungen:

$$\text{I. } C^6H^4(COCl)^2 + C^6H^6 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COC^6H^5\\COCl\end{matrix}\right. + HCl \text{ und}$$

$$\text{II. } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COC^6H^5\\COCl\end{matrix}\right. + C^6H^6 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COC^6H^5\\COC^6H^5\end{matrix}\right. + HCl.$$

Es ist, wenn frisch destillirt, ein gelbes, unangenehm riechendes, hochsiedendes Oel, welches beim Abkühlen zu warzenähnlichen Gebilden erstarrt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die Krystalle bei 99,5—100°. — Als Nebenprodukte erhält man *Isophtalsäure* und *m-Benzoylbenzoësäure,* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}(COC^6H^5)\\COOH\end{matrix}\right.$, welche bei 161° schmilzt und ein in Blättern krystallisirendes Bariumsalz, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}(COC^6H^5)\\COOba\end{matrix}\right. + H^2O$, liefert. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Isophtalophenon grösstentheils zu Benzoësäure oxydirt. — Nitroprodukte werden nur schwierig und erst beim Erwärmen erhalten. Das *α-Dinitroisophtalophenon*, $C^6H^2(NO^2)^2(COC^6H^5)^2$, ist in siedendem Alkohol fast unlöslich und ebenso in Eisessig nur sehr wenig; es schmilzt gegen 260°. Die β-Verbindung scheint amorph zu sein und schmilzt bei ca. 100°. Die beiden *Diamidoisophtalophenone* sind ebenfalls amorphe Körper. Durch Reduktion des Isophtalophenons mit Phosphor und Jodwasserstoff erhält man einen über 360° destillirenden Kohlenwasserstoff, welcher bei 18° noch nicht erstarrt und in Aether, sowie auch in heissem Alkohol leicht löslich ist (E. Ador [1])). E. A. hält auf Grund des unter denselben Umständen so verschiedenen Verhaltens

1) Berl. Ber. 13, 320; Bull. soc. chim. 33, 56; Arch. sc. ph. nat. [3] 3, 37.

des Phtalsäurechlorids die Formel $C^6H^4\langle{COCl \atop COCl}$ weniger wahrscheinlich als $C^6H^4\langle{CO \atop CCl^2}\rangle O$.

PINAKONE UND PINAKOLINE.

W. Thörner und Th. Zincke [1]) haben ihre Untersuchungen über *Pinakone* und *Pinakoline* [2]) fortgesetzt. Trotz eingehender Untersuchung des Graebe'schen Körpers $C^{16}H^{16}O$ [3]) ist es ihnen nicht gelungen, denselben mit Sicherheit als Pinakolin zu charakterisiren und es bleibt vorderhand unentschieden, ob derselbe

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C_CO_C^6H^5 \text{ oder } \begin{matrix} C^6H^5_CH_CH^3 \\ | \\ CH^2_CO_C^6H^5 \end{matrix}$$

ist. Bei der Oxydation liefert er Benzoësäure, beim Erhitzen mit Natronkalk neben viel Benzoësäure wahrscheinlich Isopropylbenzol. — *Acetophenonpinakon*,

$$\begin{matrix} C^6H^5_C(OH)_CH^3 \\ | \\ C^6H^5_C(OH)_CH^3 \end{matrix},$$

wird am besten durch Reduktion des Acetophenons mit Na-Amalgam erhalten. Bei längerem Erhitzen auf 280 bis 300° spaltet es sich, analog den andern Pinakonen, wenn auch schwieriger in Keton und Isoalkohol. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure (1 : 3) führen es beim Erhitzen in β-*Acetophenonpinakolin* [2]) über; Acetylchlorid bewirkt die Bildung eines öligen, chlorhaltigen Körpers. Acetanhydrid entzieht Wasser; es entsteht ein Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{14}$ (?), welcher aus Alkohol in langen, farblosen Prismen, bei 49—49,5° schmelzend, krystallisirt. — In ganz analoger Weise spaltet sich auch *Acetopinakon*,

$$\begin{matrix} CH^3_C(OH)_CH^3 \\ | \\ CH^3_C(OH)_CH^3 \end{matrix},$$

bei wiederholtem Durchleiten durch ein mit Glasstückchen gefülltes, schwach glühendes Rohr in Aceton und Propylalkohol. Pinakolinbildung veranlassende Reagentien führen es in β-Pinakolin über. (Weitere Versuche mit Acetylchlorid und Acetanhydrid konnten nicht bis zu Ende geführt werden.) — Am Schlusse der Abhandlung stellen W. Th. und Th. Z. die durch ihre seitherigen Untersuchungen sicher festgestellten Resultate kurz zusammen.

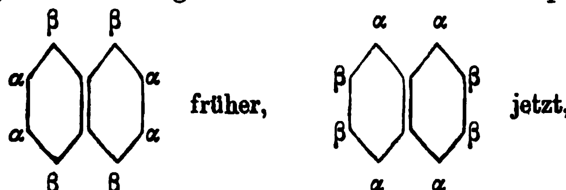
---

1) Berl. Ber. 18, 641.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 436.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 428.

NAPHTALIN.

E. Königs [1]) fand in dem durch Stoffe der Gasfabrikation inficirten Erdreich unter andern auch *Naphtalin*, welches beim Destilliren der betreffenden Erde mit Wasserdampf flüchtig im Destillat an der charakteristischen Pikrinsäure-Doppelverbindung erkannt wurde. — Zugleich weist Verf. auf die Leichtigkeit hin, mit der das erst bei 210° schmelzende Naphtalin mit Wasserdämpfen flüchtig ist und durch Sublimation gereinigt werden kann.

F. Reverdin und E. Nölting [2]) sprechen sich zu Gunsten der jetzigen Bezeichnung der Wasserstoffatome im Naphtalin aus,



und begründen ihre Ansicht durch die Versuche von Beilstein und Kurbatow [3]), welche bei der Oxydation des α-Nitronaphtalins die gewöhnliche bei 112° schmelzende Nitrophtalsäure erhielten. Da nun die andere — und zugleich ausser der bei 112° schmelzenden noch einzig möglichen — von O. Miller [4]) entdeckten und bei 165° schmelzenden Nitrophtalsäure nach den Arbeiten von Baeyer und Schall [5]) die Constitution

NO^2 COOH COOH

hat, so kann folglich der aus α-Nitronaphtalin erhaltenen Nitrophtalsäure nur die Formel

NO^2 COOH COOH

zu kommen. Die Verff. schliessen daraus, dass die α-Stellung im Naphtalin die den, beiden Benzolringen gemeinschaftlichen, Kohlenstoffatomen benachbarte sei.

Ueber die Constitution einiger Naphtalinderivate versuchen

1) Arch. Pharm. [3] **16**, 461.
2) Berl. Ber. **18**, 36; Arch. sc. ph. nat. [3] **8**, 137 und 347; Monit. scient. [3] **10**, 342; Bull. soc. chim. **33**, 107; C.Bl. **11**, 424.
3) Berl. Ber. **12**, 688.
4) Berl. Ber. **9**, 1191.
5) Berl. Ber. **12**, 816.

F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) Aufklärung zu verschaffen, indem sie durch Oxydation die Naphtalinverbindungen in Phtalsäurederivate überführen. Als Oxydationsmittel wenden sie Chromsäureanhydrid (in essigsaurer Lösung), ferner Salpetersäure (spec. Gew. 1,15) bei gleichzeitigem Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohre und endlich auch Kaliumpermanganat an. Die Verff. fanden, dass *α-Bromnaphtalin* mit Chromsäure behandelt vorzugsweise Phtalsäure ergibt, dass nebenbei freilich auch wenig einer Brom-haltigen Säure gebildet wird, deren Zusammensetzung und Bildung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. — *α-Nitronaphtalin* in gleicher Weise mit Chromsäure behandelt erzeugt Nitrophtalsäure und zwar die gewöhnliche vom Schmp. 212°, welche beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in m-Amidobenzoësäure übergeht, und ausserdem entsteht wenig eines indifferenten Körpers, vielleicht Nitrophtalsäure-Aldehyd. Der Versuch zeigt mithin, dass im Nitronaphtalin die Nitrogruppe dieselbe Stelle einnimmt, wie in der gewöhnlichen Nitrophtalsäure. Die Frage, ob der Nitrophtalsäure die Formel I oder II zukommt, bleibt vorläufig jedoch noch offen. — *α-Dinitronaphtalin,* dessen Darstellung und Reinigung die Verff. beschreiben, wird durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° hauptsächlich in die gewöhnliche bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure übergeführt. Daneben entstehen wahrscheinlich durch secundäre Processe Dinitrobenzoësäure, deren Constitution die Verff. zu (1 : 3 : 5) $C^6H^3\begin{cases} NO^2 & (5) \\ NO^2 & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$ angeben, wenig indifferente Substanz und endlich etwas Pikrinsäure. Die Trennung dieser 3 Säuren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze und wurde durch fractionirte Fällung mit Bariumacetat bewirkt. Im α-Dinitronaphtalin müssen demnach die Nitrogruppen auf beide Benzolkerne vertheilt sein und zwar wird die eine Nitrogruppe an derselben Stelle stehen, wie in der aus Nitronaphtalin erhaltenen Nitrophtalsäure. — *β-Dinitronaphtalin*, dessen Trennung von der a-Verbindung durch wiederholtes Behandeln mit Aceton bewirkt wird, gibt mit Salpetersäure auf 150° erhitzt als Hauptprodukt: *Dinitrophtalsäure*, daneben wenig Mononitrophtalsäure (zweifellos von noch geringeren Mengen α-Dinitronaphtalin herrührend), ferner Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure. Im β-Dinitronaphtalin werden demzufolge die beiden Nitrogruppen sich in *demselben Benzolkern*

---

1) Ann. Ch. **202**, 213; Berl. Ber. **13**, 353; Bull. soc. chim. **34**, 327.

befinden, während sie im α-Dinitronaphtalin auf *beide* Benzolreste vertheilt sind.

R. Wegschneider [1]) construirt ausgehend von der Ladenburg'schen Prismenformel des Benzols, welche durch die Untersuchungen von J. Thomsen und Barth an Wahrscheinlichkeit gewonnen, eine analoge Formel für das Naphtalin. Bez. des Näheren sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Verbindung des *Naphtalins mit Trinitroresorcin:* siehe letzteres.

Naphtalintetrachlorid wird mit bis 45 % Ausbeute durch Chloriren sehr dünn ausgestreuten Naphtalins in directem Sonnenlicht erhalten (A. R. Leeds und E. Everhart [2])). Beim Erhitzen mit feinstem Silberoxyd auf 200°, 150 Stunden lang, entstehen CO^2, HCl, ein flüssiger Theil, aus welchem anscheinend Monochlornaphtol (lange weisse Nadeln) erhalten wurde, und eine feste Masse, aus welcher ein bei 120° schmelzendes Dichlornaphtalin isolirt wurde. Letzteres soll von den 7 bekannten verschieden und daher das achte Dichlornaphtalin sein.

G. Carnelutti [3]) berichtet über die Darstellung des *Aethylnaphtalins.* Er bestätigt die Angaben von Fittig und Remsen. Sdp. 257—259,5° bei 757,7 mm Druck (nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig), spec. Gew. 1,0123 bei 11° gegen Wasser von 0°. *Pikrat des Aethylnaphtalins* krystallisirt aus Alkohol in feinen, citronengelben Nadeln, Schmp. 98°. Ein grosser Ueberschuss von Brom verwandelt das Aethylnaphtalin in ein *Tribromäthylnaphtalin,* welches aus Aether in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, Schmp. 127°.

A. Lehne [4]) versuchte analog dem Triphenylmethan und Tolyldiphenylmethan ein *Naphtyldiphenylmethan* darzustellen durch Einwirkung von 1) Benzhydrol auf Naphtalin und 2) Naphtylphenylcarbinol auf Benzol. Nur auf ersterem Wege gelangte er zu dem gewünschten Produkt. 10 Th. Benzhydrol, 15 Th. Naphtalin und 15 Th. Phosphorsäure-Anhydrid werden 4—5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser, Lösen in Aether und fractionirte Destillation wird die Substanz gereinigt und endlich aus Aether umkrystallisirt. Der Kohlenwasserstoff ist schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol. Er scheint 2 Modifikationen

1) Wien. Monatsh. **1**, 908; Wien. Anz. 1880, 242.
2) Ch. Z. 1880, 553; Amer. Ch. J **2**, 205.
3) Gaz. ch. it. **10**, 388; Berl. Ber. **13**, 1671.
4) Berl. Ber. **13**, 358.

zu bilden; eine schmilzt bei 184°, die andere bei 141°. Er sublimirt unzersetzt. Die Constitution dieser Körper konnte jedoch nicht entscheidend festgestellt werden, da es nicht gelang durch Oxydation Naphtyldiphenylcarbinol daraus zu erhalten. — Das zur zweiten Reaktion erforderliche Naphtylphenylcarbinol stellte A. Lehne nach den Angaben von S. Grucarewic und V. Merz [1]) aus Benzoylchlorid und Naphtalin bei Gegenwart von Zink dar. Zunächst entsteht α-Naphtylphenylketon, welches sich ohne Schwierigkeit mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in α-Naphtylphenylcarbinol überführen lässt. Das Carbinol siedet über 360°, bei längerem Stehen wird es fest und schmilzt dann bei 86,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird es mit Benzol und Phosphorsäure-Anhydrid erhitzt, so entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, Naphtyldiphenylmethan, sondern α-Naphtylphenylketon, indem das Benzol gänzlich intact bleibt.

V. Hemilian [2]) theilt mit, dass er das *Naphtyldiphenylmethan*, wie A. Lehne, aus Benzhydrol und Naphtalin dargestellt habe, jedoch mit dem Unterschied, dass er sich statt des Phosphorsäure-Anhydrids der concentrirten Schwefelsäure bediente. Der reine Körper stellt schneeweisse Nadeln dar (Schmp. ca. 150°).

Dinaphtylmethan versuchte M. Richter [3]) durch Reduktion der Ketone der Naphtoësäuren darzustellen in der Hoffnung auf diesem Weg die 3 möglichen isomeren Dinaphtylmethane zu erhalten. Zu dem Zwecke reducirte er zunächst das Keton der β-Naphtoësäure $\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \end{matrix}\rangle CO$ mittelst Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° und erhielt das Di-β-naphtylmethan. $\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \end{matrix}\rangle CH^2$ als einen in Alkohol und Benzol leicht löslichen, in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 92°. — Das von Grabowsky [4]) aus Methylal und Naphtalin erhaltene Dinaphtylmethan schmilzt bei 109° und unterscheidet sich auch im Uebrigen wesentlich von dem Dinaphtylmethan Richter's, so dass beide als Isomere zu betrachten sind. Richter beabsichtigt diese Ansicht durch die Darstellung des Di-α-naphtylmethans und des Di-αβ-naphtylmethans auf angegebenem Wege zu beweisen.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting [5]) stellten reines

1) Berl. Ber. 6, 1238.
2) Berl. Ber. 18, 678.
3) Berl. Ber. 18, 1728.
4) Berl. Ber. 7, 1605.
5) Monit. scient. [3] 10, 209; Arch. sc. ph. nat. 8, 27.

Dimethylnaphtylamin $\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! N$ dar, welches bereits Landschoff[1]) beschrieben hat. Dasselbe ist ein farbloses Oel welches bei 265 bis 266° siedet und mit Schwefelsäure und Eisenchlorid charakteristische Färbungen gibt. Die Verff. unterwarfen die Basis der Einwirkung von Oxydationsmitteln, in der Hoffnung Farbstoffe zu erhalten. Aber weder das zur Darstellung von Violett aus Methylanilin angewandte Oxydationsverfahren, noch andere Oxydationsmittel, wie Braunstein und Schwefelsäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure gaben die gewünschten Resultate. Mit letzterm Oxydationsgemisch erhält man gelbe, bei 123—124° schmelzende Nadeln von Naphtochinon. — Die Verff. versuchten in gleicher Weise Naphtochinon aus Naphtylamin und chromsaurem Kali und Schwefelsäure darzustellen, und erhielten in der That 20—40 % davon. Ausser dem Chinon entsteht etwas Phtalsäure und eine in fast allen Lösungsmitteln unlösliche braune Substanz. Das Naphtochinon gibt mit Anilin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Schwefelsäure rothe und violette Farbstoffe; mit Phenol und Resorcin eine Verbindung deren alkalische Lösungen roth gefärbt sind und prachtvoll fluoresciren.

Entsprechend den Resultaten Oehlers, dass β-Naphtol durch Ammoniak bei 250° in β-Naphtylamin übergeführt wird [2]) studirte A. Hantzsch[3]) das Verhalten des käuflichen *Trimethylamins* gegen β-*Naphtol*. Zu dem Ende erhitzte er 3 Theile des letzteren mit 2 Theilen käuflichen Trimethylamins 28 Stunden lang in eisernen Digestoren auf 200°. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung des unveränderten Naphtols mit Natronlauge geschüttelt, sodann mit Kaliumcarbonat getrocknet und endlich fractionirt wobei die Hauptmenge (etwa 85 % des angewandten Naphtols) über 300° überging. Da nun das käufliche Trimethylamin, ausser Trimethylamin auch Methyl-, Dimethylamin und Ammoniak enthält, so kann das erhaltene Produkt kein einheitlicher Körper sein, auch bildet er mit verdünnter Schwefelsäure ein *leicht-* und ein *schwerlösliches* Sulfat Aus *letzterem* gewinnt man durch Abscheidung mit Alkali reines β-Naphtylamin; aus *ersterem*, dem leichter löslichen Sulfat, scheidet sich mit Kalilauge nahezu reines *Dimethylnaphtylamin* ab. Durch Digeriren dieser wahrscheinlich noch Methylnaphtylamin enthalten-

1) Berl. Ber. 9, 638.
2) Berl. Ber. 18, 1849.
3) Berl. Ber. 18, 2053.

den Base mit Jodmethyl gewinnt man zunächst Trimethyl-β-Naphtylammoniumjodid $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{10}H^7}{(CH^3)^3}\rangle NJ$, welches mit Silberoxyd behandelt das entsprechende Hydroxyd liefert. Durch trockene Destillation spaltet sich letzteres glatt in Methylalkohol und Dimethyl-β-Naphtylamin $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{10}H^7}{(CH^3)^2}\rangle N$.

Ueber α- und β-Naphtylphenylamin berichtet J. Streiff[1]. Die *α-Verbindung* stellt Vf. nach Angaben von Girard und Vogt durch Erhitzen von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Salzsäure und Naphtylamin auf 240° dar. Durch Behandeln mit Salzsäure und Destilliren und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das reine α-Naphtylphenylamin in farblosen bei 42° schmelzenden Prismen. Verf. hat das salzsaure und pikrinsaure Salz, die Acetyl- und Benzoylverbindung und ferner ein α-Tribromnaphtylphenylamin, ein α-Binitronaphtylphenylamin und eine α-Naphtylphenylamintetrasulfosäure dargestellt und beschrieben. — Das *β-Naphtylphenylamin* haben schon Merz und Weith dargestellt. Verf. theilt deshalb nur die Einwirkung von Brom mit, welche am besten beim Eintragen von Brom in eine Auflösung des *β-Naphtylphenylamins* in Eisessig von Statten geht. Man erhält so ein *Bibromnaphtylphenylamin*, $C^{16}H^{11}Br^2N$, in weissen, bei 140° schmelzenden Nadeln. Bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht ein *Tetrabromnaphtylphenylamin*, $C^{16}H^9Br^4N$, welches aus Schwefelkohlenstoff in bei 198° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Endlich hat der Verf. auch eine Trisulfosäure, sowie Nitro- und Nitroso-Verbindungen der β-Naphtylphenylamine dargestellt.

Phenyl-β-Naphtylamin, $C^{10}H^7_NH_C^6H^5$ [2]. Durch Erhitzen von Anilin und β-Naphtol mit überschüssigem Chlorzink auf 180 bis 200° während 6 Stunden von V. Merz und W. Weith[3]) dargestellt. Farblose harte Nadeln, in den üblichen Lösungsmitteln in der Hitze reichlich, kalt nur sehr mässig löslich. Destillirbar im luftverdünnten Raum. Schmp. 107,5—108°. Bildet ein HCl-Salz. Ausbeute ganz vorzüglich. β-Dinaphtylamin entsteht neben etwas *β-Naphtylamin* (Schmp. 112°) aus Chlorzinkammoniak und β-Naphtol bei 200—210° in 2 Stunden. Weisse silberglänzende Blätter, in kochendem Weingeist spärlich, in kochendem Eisessig und namentlich in C^6H^6 leicht löslich. Die Lösungen fluoresciren

1) Berl. Ber. 18, 1851.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 481.
3) Berl. Ber. 18, 1298.

intensiv blau. Schmp. 170,5°; Erstarrungspunkt 166—167°. Bildet ein krystallines HCl-Salz.

Graebe und Knecht[1]) fanden, dass die seit einiger Zeit von Brunk in den Anthracen-Rückständen gefundene neue Verbindung die Formel $C^{16}H^{11}N$ habe und dass sie sicher als Phenylnaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > NH$ zu betrachten sei. Schmp. 330°. Durch schwache Oxydation entsteht daraus ein Chinon: $C^{16}H^9O^2N$; durch starke Oxydation ein Körper von der Formel $C^{16}H^8O^3$, der zweifellos als ein Chinon des Phenylnaphtyloxyds, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$ aufzufassen ist.

β-*Diamidonaphtalin*-azo-naphtalin, $C^{10}H^7{-}N{=}N{-}C^{10}H^5(NH^2)^2$, aus β-Dinitronaphtalin etc. HCl-Salz: braun; Sulfosäure blau (J. H. Stebbins[2])).

Roman Scholz[3]) stellte durch Einwirkung von Bariumplatincyanür auf die Sulfate einiger Amine die entsprechenden Platincyandoppelverbindungen dar, unter Andern auch das α-Naphtylaminplatincyanür, $PtCy^2 \cdot 2(C^{10}H^7NH^2 \cdot HCy)$, welches sich in grünen glasglänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen ausscheidet.

Analog den von Gries beschriebenen Verbindungen der Diazobenzoësäure-Oxybenzoësäure und der Didiazobenzoësäure-Oxybenzoësäure studirte Percy F. Frankland[4]) das Verhalten von Diazonaphtalin gegen Salicylsäure. Als Einwirkungsprodukt erhielt er Naphtylazosalicylsäure, $C^{10}H^7N{=}N{-}C^6H^3\left\langle\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}\right.$. 8,98 gr salzsaures Naphtylamin werden in 500 gr Wasser gelöst, dem vorher 1,85 gr Salzsäure zugesetzt sind. Diese Lösung wird in der Kälte mit einer Lösung von 3,45 gr salpetrigsaurem Natrium in wenig Wasser vermischt, möglichst rasch in eine Auflösung von 6,9 gr Salicylsäure und 6 gr Natronhydrat in 500 gr H^2O gegossen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, welcher ein Gemisch von 2 Körpern, einen in Alkali unlöslichen und einen darin löslichen, ist. Die Zusammensetzung des ersteren konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden, das letztere dagegen scheint Naphtylazo-α-Naphtol zu sein. Das Natriumsalz der Naphtylazosalicylsäure bleibt in Lösung, und scheidet sich beim Zufügen von Kochsalzlösung als hellbrauner Niederschlag ab. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig geringe. Die freie

1) Arch. sc. ph. nat. [3] 8, 26.
2) Berl. Ber. 13, 715.
3) Wien. Monatsh. 1, 905.
4) Ch. Soc. J. 1880, 746.

Säure mittelst Salzsäure aus dem nahezu unlöslichen Natronsalz abgeschieden bildet eine gelatinöse Masse, welche aus siedendem Benzol in Krystallen erhalten werden kann. Beim Behandeln der Naphtylazosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure entstehen Naphtylamin und Amidosalicylsäure. Leitet man nach Ausfällen des Zinns in die salzsaure Lösung dieser beiden Verbindungen salpetrige Säure ein, so bildet sich leicht lösliches Diazonaphtalin und unlösliche Diazosalicylsäure, welche als gelbes Pulver niederfällt.

$$C^{10}H^7NH^2\cdot HCl + NOOH = C^{10}H^7N{=}NCl + 2\,H^2O$$

$$C^6H^3\begin{cases}NH^2HCl\\OH\\COOH\end{cases} + NOOH = C^6H^3\begin{cases}N{=}N\\OH\\CO\end{cases}\Big\rangle + HCl + 2\,H^2O.$$

Durch Jodwasserstoffsäure wird letztere unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Jodsalicylsäure vom Schmp. 193,5° übergeführt.

$$C^6H^3\begin{cases}N{=}N\\OH\\CO\end{cases}\Big\rangle + HJ = C^6H^3\begin{cases}J\\OH\\COOH\end{cases} + N^2.$$

Dass diese p-Jodsalicylsäure ist, stellte Verf. durch Vergleichung derselben mit aus p-Nitrosalicylsäure erhaltener Jodsalicylsäure fest; beide zeigten denselben Schmp. 193,5° und stimmten auch in den übrigen Eigenschaften mit einander überein. Die Jodsalicylsäure lässt sich leicht in Oxysalicylsäure durch schmelzendes Kali überführen. Letztere schmilzt bei 195—197° und liefert durch trockene Destillation Hydrochinon. Verf. zieht hieraus den Schluss, dass die Diazogruppe des Diazonaphtalins in den Benzolring der Salicylsäure eintritt und zwar in die p-Stellung zum Hydroxyl.

Lässt man auf salzsaures Diazobenzol β-Naphtylamin wirken, so erhält man nach Mittheilung von Witt[1]) $C^6H^5N{=}NC^{10}H^6NH^2$, Amido-β-naphtylazobenzol, einen aus Alkohol in prachtvollen rothen Nadeln krystallisirenden Körper, vom Schmp. 97°. Er ist unzersetzt destillirbar. In alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt entsteht daraus $C^6H^5N{=}NC^{10}H^6OH$, (β)-Oxy-(β)-naphtolazobenzol. Dasselbe löst sich in Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und bildet mit Schwefelsäure erhitzt 2 isomere Sulfosäuren, deren eine ein in langen Nadeln krystallisirendes, zinnoberrothes, schwer lösliches Kalksalz und ein unlösliches Barytsalz liefert. Diese Säure ist identisch mit der, welche man durch Einwirkung von p-Diazophenolsulfonsäure auf β-Naphtol erhält, und welche als Tropäolin OOO in den Handel kommt. Die andere liefert ein unlösliches Kalksalz und ist identisch mit der, welche man aus

1) Monit. scient. [3] 10, 1135.

m-Diazophenolsulfosäure und β-Naphtol erhält. Bezüglich der Farbe besitzen die Derivate der p-Diazophenolsulfonsäure röthere Nüancen als die der entsprechenden m-Verbindungen. Lässt man salzsaures Diazobenzol auf Oxy-β-naphtolsulfonsäure wirken, so wird partiell die Gruppe SO^2OH eliminirt und man erhält Oxy-β-naphtolazobenzol $C^6H^5N{=}NC^{10}H^6OH(\beta)$, welches identisch mit dem eben beschriebenen ist.

Eine *Amidonaphtalinsulfosäure*, $C^{10}H^6(NH^2)(SO^3H)$, ist von R. H. C. Nevile und A. Winther[1]) durch Erhitzen gleicher Moleküle H^2SO^4 und Naphtylamin auf 180—200° glatt erhalten worden. In heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich, Na-Salz (Tafeln) sehr leicht löslich; sehr kleine weisse Nadeln. H^2O bei 150—160° spaltet rückwärts. N^2O^3 liefert in theoretischer Ausbeute Diazonaphtalinsulfosäure, hellgelbes Pulver; diese gibt (mit starker HCl) eine Naphtolsulfosäure [mit H^2O allein eine dunkelrothe Substanz], welche bei 150—160° mit H^2O in α-Naphtol und H^2SO^4 zerfällt; letzteres entsteht auch aus der Diazoverbindung durch Erhitzen mit einer Mischung gleicher Theile H^2SO^4 und H^2O. Verdünnte NO^3H oxydirt die Diazoverbindung zu Dinitronaphtol (Schmp. 137—138°). Ueber die Beziehung zu den schon bekannten 4 Amidonaphtalinsulfosäuren haben sich Vf. nicht ausgesprochen.

Acetyl-α-naphtol, durch Erhitzen von Naphtol und Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat dargestellt bildet nach G. Tassinari[2]) bei 49° schmelzende, grosse Krystalle, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schäffer[3]) hatte es als Flüssigkeit beschrieben.

α- und β-*Naphtol*, zunächst in Eisessig bromirt, dann fein vertheilt mit Bromwasser behandelt, geben schlecht zu reinigende Substanzen (Bromoxylderivate?). R. Benedikt[4]).

β-*Naphtol* gibt mit Kalihydrat und $ClCOOC^2H^5$ ausser CO^2 fast quantitativ eine weisse talgartige, in nicht wässrigen Flüssigkeiten sehr leicht lösliche Verbindung $C^{25}H^{24}O^4$, die bei 298—301° unzersetzt destillirt. Der *Di-β-naphtyldiäthyl-o-kohlensäureäther*, $C{<}^{O^2=(C^{10}H^7)^2}_{O^2=(C^2H^5)^2}$, welcher mit HCl bei 250° in $C^{10}H^7OH$, CO^2 und C^2H^5Cl zerfällt, aber mit Anilin nur schwierig Carbanilid liefert. — Aus α-Naphtol hingegen bildet sich in normaler Weise der

1) Berl. Ber. **18**, 1948.
2) Gaz. ch. it. **10**, 491.
3) Berl. Ber. **2**, 131.
4) Wien. Monatsh. **1**, 367.

α-Naphtyläthylkohlensäureäther, $CO\left\langle\begin{matrix}OC^{10}H^7\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, grosse bei 31° schmelzende, leicht in Alkohol lösliche Krystalle. Beim Kochen dieser Verbindung entsteht unter Abspaltung von CO^2, C^2H^6O, $(C^2H^5)^2CO^3$ und α-Naphtol in grosser Menge ein in Prismen krystallisirender bei 240° schmelzender in Alkohol sehr schwer löslicher gelber Körper von der Zusammensetzung $C^{21}H^{12}O^2$, welcher noch nicht bei 280° durch concentrirte Kalilauge, selbst durch schmelzendes Kali nur langsam (in $C^{10}H^7OH$ und CO^2) zerlegt wird. Nicht unzersetzt flüchtig. Vermuthliche Constitutionsformel $\begin{matrix}C^{10}H^6 & & C^{10}H^6\\ \diagdown_{O} & \gtrdot C \lessdot & \diagup_{O}\end{matrix}$ (Georg Bender [1]).

C. Gräbe [2]) berichtet über das interessante von den Phenolen abweichende zuerst von Holdmann beobachtete Verhalten der Naphtole gegen salzsaures Anilin und gegen Ammoniak. β-*Naphtol* gibt mit ersterem β-*Naphtylphenylamin*,

$$C^{10}H^7OH + C^6H^5NH^2\cdot HCl = \begin{matrix}C^{10}H^7\\C^6H^5\end{matrix}\rangle NH + HCl + H^2O;$$

mit letzterem β-*Naphtylamin*, $C^{10}H^7OH + NH^3 = C^{10}H^7NH^2 + H^2O$. Die Abspaltung des 1 Mol. H^2O erfolgt, wie schon Merz und Weith [3]) mittheilten ohne die Mithilfe eines wasserentziehenden Mittels. Ein weiteres höchst interessantes von den Phenolen verschiedenes Verhalten zeigen die Naphtole gegen Schwefelsäure und auch gegen Salzsäure indem sie selbst durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in die entsprechenden Naphtyläther $\left(\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\rangle O\right)$ verwandelt werden. Die Reaction vollzieht sich beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler oder mit sehr verdünnter Säure beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200°. Gräbe hat den β- und α-Naphtoläther dargestellt und beschrieben. Der β-Naphtoläther besteht aus weissen, bei 105° schmelzenden Nadeln, die leicht löslich in heissem, schwerer löslich in kaltem Alkohol sind. Bildet mit Pikrinsäure eine krystallisirende Doppelverbindung. Der α-Naphtoläther krystallisirt schwer.

J. von Arx [4]), sowie Gräbe und Knecht [5]) haben die zwischen den Dinaphtylen und Diphenylenoxyd stehenden Verbindungen das α- und β-*Naphtylen*phenylenoxyd dargestellt und beschrieben. Die

---

1) Berl. Ber. **13**, 696; Inaugur.Dissert. Berlin 1880.
2) Berl. Ber. **13**, 1849.
3) Berl. Ber. **8**, 1298.
4) Berl. Ber. **13**, 1726.
5) Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 29.

beiden Verbindungen werden erhalten durch Destillation von 1 Th. α- resp. β-Naphtol und 1 Th. Phenol mit 4 Th. Bleioxyd. Die α-Verbindung entsteht dabei in ziemlich reichlicher Menge (aus 50 gr α-Naphtol — 18 gr rohes Oxyd). β-Verbindung dagegen bildet sich nur wenig; hauptsächlich entsteht β-Dinaphtylenoxyd. Das α-Naphtylenphenylenoxyd schmilzt bei 178°, das β-Naphtylenphenylenoxyd schmilzt bei 296°. In ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten gleichen beide Verbindungen vollständig den Dinaphtylenoxyden und wird diesbbez. auf die Originalabhandlungen verwiesen.

W. Knecht und J. Unzeitig [1]) versuchten analog dem von Lesimple und Hofmeister aufgefundenen und untersuchten *Diphenylenoxyd*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>O$, die entsprechenden *Naphtylverbindungen*, $\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$, darzustellen, indem sie α- sowie β-*Naphtol* mit 3 Th. Bleioxyd in einer kupfernen Retorte erhitzen. Das Destillat wird zur Entfernung des unverändert übergegangenen Naphtols mit Natronlauge geschüttelt, sodann das entstandene Harz mit Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca 7 %. Das α-*Dinaphtylenoxyd* krystallisirt in gelben, bei 180° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Volle Analogie zeigt es in dem chemischen Verhalten mit dem Diphenylenoxyd. Alkalien lösen es nicht; Zinkstaub und Jodwasserstoff wirken nicht darauf ein. Phosphorchlorid gibt wesentlich Dichlordinaphtylenoxyd, $C^{20}H^{10}Cl^2O$, welches bei 150 bis 152° schmilzt. Brom zu einer Lösung in Schwefelkohlenstoff getropft, erzeugt Dibromdinaphtylenoxyd $C^{20}H^{10}Br^2O$; Schmp. 287°. Dinitrodinaphtylenoxyd bildet sich beim Einfliessen von Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) in eine Auflösung der Naphtylverbindung in Eisessig von 100°. Es krystallisirt in gelben bei 270° schmelzenden Nadeln. Mit der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt werden Sulfosäuren gebildet; das Barytsalz einer derselben hat die Formel $C^{20}H^8O(SO^3)^4Ba^2 + 2$ aq. Mit Pikrinsäure bildet das Dinaphtylenoxyd eine in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Das aus β-*Naphtol* erhaltene β-*Dinaphtylenoxyd* gleicht der α-Verbindung fast vollständig und wird deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen.

Diphenyldiimidonaphtol erhielt B. Goës [2]) durch Einwirkung

1) Berl. Ber. 18, 1724. 2) Berl. Ber. 18, 123.

von (2 Mol.) Anilin (1 Th.) auf (1 Mol.) salzsaures Diimidonaphtol nach Gräbe's Vorschrift [1]) aus Martiusgelb (Dinitronaphtolkalium) dargestellt (1 Th.) bei 100—130°. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C^{10}H^5OH\langle^{NH}_{NH} + 2\,C^6H^5NH^2 = 2\,NH^3 + C^{10}H^5OH\langle^{NC^6H^5}_{NC^6H^5}$$

durch wiederholtes Behandeln des Reactionsproductes mit Thierkohle erhielt B. Goës den reinen Körper in rothen Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol sind, bei 182° schmelzen und sich sublimiren lassen. Der Körper ist sehr beständig. Salpetrige Säure wirkt nicht darauf, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure verändern ihn erst bei höheren Temperaturen. Zinn und Salzsäure reduciren ihn leicht, das Reductionsproduct konnte jedoch der schnellen Oxydation wegen nicht rein erhalten werden. Die Salze des Diphenyldiimidonaphtols krystallisiren in metallglänzenden Nadeln, die sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Die analoge Reaction mit Toluidin verläuft nicht so glatt wie mit Anilin. Der gereinigte Körper $C^{10}H^5OH\langle^{NC^6H^4CH^3}_{NC^6H^4CH^3}$ krystallisirt in nicht beständigen rothen Nadeln, die allmählig sogar unter Alkohol in feines Krystallmehl zerfallen.

A. Hantzsch [2]) beschreibt die Darstellung und die Eigenschaften des α-Naphtylmethyläthers; derselbe bildet sich bei 6—7-stündigem Erhitzen von circa 3 Th. Naphtylamin, 3 Th. Methylalkohol und 4 Th. Chlorzink auf 180—200° im zugeschmolzenen Rohre. Das Product behandelt man mit Salzsäure, zieht die saure Flüssigkeit mit einem Gemisch von Benzol und Aether aus, behandelt den ätherischen Auszug mit Natronlauge und unterwirft ihn der fractionirten Destillation. Der Naphtylmethyläther geht zwischen 263—265° über. Man erhält 75—80 % der theoretischen Ausbeute. Nebenbei bilden sich Methyläther und Wasser, welches letztere das Naphtylamin partiell in Ammoniak und Naphtol verwandelt. Der Naphtylmethyläther ist ein farbloses Oel, in ätherischer Lösung schön fluorescirend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit Pikrinsäure liefert er eine schön krystallisirende Doppelverbindung; Salzsäure spaltet ihn bei 150° in α-Naphtol und Chlormethyl. Andere Alkohole und Phenole reagiren auf Naphtylamin nicht in

---

1) Ann. Ch. Ph. 154, 303. 2) Berl. Ber. 13, 1347.

gleicher Weise. — Lässt man Methylalkohol bei 180° auf salzsaures Naphtylamin wirken, so entsteht glatt Dimethylnaphtylamin, wie Dimethylanilin aus salzsaurem Anilin und Methylalkohol. *Methylalkohol* und *Naphtylamin* wirken also bei Gegenwart von $ZnCl^2$ und bei einer Temperatur von 180—200° im Sinne der Gleichung I; bei Abwesenheit von $ZnCl^2$ und bei einer Temperatur von 180° und Anwendung des salzsauren Naphtylamins im Sinne der Gleichung II auf einander. I $C^{10}H^7NH^2 + CH^3OH = C^{10}H^7OCH^3 + NH^3$, II $C^{10}H^7NH^2 + 2\,CH^3OH = C^{10}H^7N(CH^3)^2 + 2\,H^2O$.

Naphtoläther mit zweiwerthigen Alkoholradicalen hat G. Koelle[1]) dargestellt, indem er Methylenjodid und dann Aethylenbromid auf β- und α-Naphtolnatrium wirken liess. — *Methylenjodid* gibt, unter näher in der Abhandlung bezeichneten Bedingungen, mit β-Naphtol den Methylen-β-dinaphtyläther, $CH^2\langle{}^{OC^{10}H^7}_{OC^{10}H^7}$, in Form eines in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmp. 133 bis 134°. — *Aethylenbromid* erzeugt dagegen mit β-Naphtol zwei Körper von denen der eine in Alkohol unlöslich ist (ebenso in Wasser und Aether) und aus Benzol in glänzenden, bei 217° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Der andere in Alkohol lösliche Körper krystallisirt in weissen, bei 96° schmelzenden Blättchen. Der in Alkohol unlösliche Körper hat die Formel $C^2H^4\langle{}^{OC^{10}H^7}_{OC^{10}H^7}$ = Aethylen-β-dinaphtyläther. Der in Alkohol lösliche Körper ist $C^2H^4\langle{}^{OC^{10}H^7}_{Br}$, Aethylen-β-naphtylbromäther. Das Br-Atom im zweiten Körper hat Verf. durch Einwirkung von NH^3 durch die (NH^2)-Gruppe ersetzt und den Aethylen-β-naphtylamidoäther, $C^2H^4\langle{}^{OC^{10}H^7}_{NH^2}$, erhalten. Durch Einwirkung von Anilin gewann er den Aethylen-β-naphtylanilidsäther: $C^2H^4\langle{}^{OC^{10}H^7}_{NHC^6H^5}$. Obgleich das α-Naphtol nicht so reactionsfähig wie die β-Verbindung zu sein scheint, so ist es doch dem Verf. bis jetzt schon gelungen, den Aethylen-α-dinaphtyläther darzustellen.

M. Hönig[2]) studirte die Einwirkung von *Oxalsäure und Schwefelsäure* auf *α-Naphtol*. 50 gr α-Naphtol (1 Th.) werden mit 25 gr (1/2 Th.) Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann 25 gr (1/2 Th.) entwässerter Oxalsäure zugesetzt.

---

1) Berl. Ber. 13, 1953. 2) Wien. Monatsh. 1880 1, 251.

Die Temperatur wird darauf im Paraffinbad auf 125—130° gesteigert. Lebhafte Kohlenoxydentwicklung findet dabei statt. Nachdem kein Gas mehr entweicht, stellt der Rückstand eine dunkelviolette harzartige Masse dar. Durch Auskochen derselben mit Wasser lassen sich zwei Körper, ein krystallinischer und ein dunkelbraunrother amorph-harzartiger, sofort unterscheiden. Die Trennung beider geschieht durch Abschlämmen und Extrahiren der amorphen Masse mit Alkohol. Das so gewonnene Rohproduct wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und stellt dann schwach rosa gefärbte Aggregate von Krystallblättchen dar, welche unlöslich sind in Alkohol, Aether, Petroleumäther, schwer löslich in Eisessig und Chloroform. Die Lösung in Chloroform wird durch Alkalien prächtig grün. Die Zusammensetzung ist $C^{22}H^{12}O^{2}$ und lässt sich daher die Bildung des Körpers durch folgende Gleichung ausdrücken $2\,C^{10}H^{8}O + 2\,CO = C^{22}H^{12}O^{2} + 2\,H^{2}O$. Da weder Phosphorchlorid, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl darauf einwirken, so ist das Nichtvorhandensein von Hydroxylgruppen erwiesen und der Körper ist vielleicht als Dicarbonyldinaphtylen anzusprechen,

$O{=}C\langle{}^{C^{10}H^{6}}_{C^{10}H^{6}}\rangle C{=}O$. Durch schmelzenden Kali lässt sich eine Substanz von der Formel $C^{22}H^{14}O^{3}$ daraus erhalten; durch Einwirkung von Cl oder Br erhält man schön krystallisirende Disubstitutionsproducte $C^{22}H^{10}Cl^{2}O^{2}$ und $C^{22}H^{10}Br^{2}O^{2}$; endlich gibt Salpetersäure ein Gemisch von Mono- und Dinitroproduct.

Camille Koechlin [1]) empfiehlt zur Conservirung von Eiweiss Naphtol, da Salicylsäure sich hierzu nicht anwenden lässt. Man löse zu dem Zweck Naphtol im gleichen Gewicht Alkohol und vermische einen Theil dieser Tinktur mit dem vierfachen Volumen Tragantlösung, welcher zuvor der fünfte Theil des Volumens Ammoniak zugesetzt ist. Von dieser Lösung fügt man so viel zur Eiweisslösung, dass das Naphtol 2 % des trockenen Eiweisses beträgt. Mehr Naphtol macht das Eiweiss, besonders Eiereiweiss, gerinnen.

R. Nietzki [2]) beschreibt das β-*Naphtoltetrazobenzol*, welches dem rothen unter dem Namen Biebricher Scharlach in den Handel gebrachten Farbstoff zu Grunde liegt. Dasselbe entsteht, wenn man eine aus Amidoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit bereitete Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen Lösung von β-Naph-

1) Monit. scient. [3] **10**, 1283. 2) Berl. Ber. **13**, 1838.

tol zusammen bringt. Das Product

$$\begin{array}{l} C^6H^5N \\ \quad\ \| \\ \quad\ N \\ C^6H^4\langle \\ \quad\ N \\ \quad\ \| \\ \quad\ N \\ C^{10}H^6\langle \\ \quad\ OH \end{array}$$

stellt ein ziegelrothes, in Wasser und Kalilauge unlösliches, in Alkohol wenig lösliches und in Eisessig leicht lösliches Pulver dar. Der Schmp. liegt bei 195°. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert, rauchende Schwefelsäure führt es in eine Sulfosäure über und energische Reductionsmittel spalten es in Amidonaphtol, p-Phenylendiamin und Anilin. Wendet man statt des Amidoazobenzols die Mono- oder Disulfosäure desselben an, so erhält man die Mono- resp. Disulfosäure des β-Naphtoltetrazobenzols, welche eben so wie ihre Salze in vorliegender Abhandlung beschrieben sind. Das Gemisch der Natriumsalze macht die Bestandtheile des Biebricher Scharlachs aus. Höhere Sulfosäuren sind im Handelsproduct nicht enthalten, wie W. v. Miller [1]) glaubt anzunehmen, wogegen sich Nietzki schon früher ausgesprochen hat [2]), da, wenn auch spurenweise Trisulfosäure entstehen sollte, dieselbe bei den Reinigungsprozessen in der Mutterlauge bleiben würde. Durch schwache Reductionsmittel (Zinkstaub, Natriumamalgam) werden diese Sulfosäuren in Amidonaphtol und Amidoazobenzolsulfosäuren gespalten. Diese Reaction dient zur Erkennung der Zusammensetzung dieser Stoffe. Die Sulfogruppe kann aber selbstredend auch in das Naphtol treten. Nietzki hat gefunden, dass Farbstoffe, welche in den Benzolkernen sulfonirt sind, durch concentrirte Schwefelsäure dunkelgrün, Farbstoffe, welche aber die Sulfogruppe im Naphtol enthalten, durch concentrirte Schwefelsäure rein blau gefärbt werden. Durch directe Sulfonirung des Tetrazobenzols-β-Naphtols scheinen die Sulfogruppen in beide Reste einzutreten.

Léo Vignan und J. Boas Boasson [3]) beanspruchen gegen Nietzki [4]) und die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin die Priorität für Entdeckung eines mit dem Biebricher Scharlach identischen Farbstoffs. Sie lassen den Wortlaut ihres Depôts, welches sie seit dem 22. August 1878 beim Consul des Prudhommes niedergelegt haben folgen. — Die Untersuchungen der Verff. führten

---

1) Berl. Ber. **18**, 542; 980.
2) Berl. Ber. **18**, 800.
3) Berl. Ber. **18**, 1060.
4) Berl. Ber. **18**, 800.

sie ferner zu einem schönern Farbstoff als die Cochenille, welcher unter dem Namen Pouceau RR (durch das Haus Henriet Koman und Vignan) verkauft wird. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Diazoamidoazobenzol auf β-Naphtolsulfosäure.

Iwan Levinstein [1]) gibt ein Verfahren an zur Trennung der rothen und orangen Farbkörper, welche durch Einwirkung von α- und β-Naphtolsulfosäure auf Diazobenzol und dessen Homologe entstehen, mittelst ammoniakalischem Holzgeist oder Alkohol. Das Scharlachroth ist darin unlöslich.

W. v. Miller [2]) fand, dass der unter dem Namen »Rouge Français« in den Handel gebrachte Farbstoff ein Gemisch der Natriumsalze der Sulfosäure des Diazobenzols-β-Naphtols und der Sulfosäure des Diazonaphtalin-β-Naphtols sei,

$SO^3Na_C^6H^4N^2_(\beta)C^{10}H^6OH$ und $SO^3Na_C^{10}H^6N^2_(\beta)C^{10}H^6OH$.

Im D. P. 10785 [3]) veröffentlicht die badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des α-Naphtols insbesondere der *Dinitronaphtolsulfosäure.*

Peter Griess [4]) theilt mit, dass beim Behandeln von β-*Naphtol* mit der 2—3fachen Menge starker (am besten rauchender) *Schwefelsäure* bei 100—110° (bis in der entstandenen braunen Lösung kein Naphtol sich mehr nachweisen lässt), ausser *Naphtolmonosulfosäure* zwei isomere β-*Naphtoldisulfosäuren* entstehen. Die Trennung derselben gründet sich auf die ungleiche Löslichkeit der Bariumsalze. Das schwer lösliche *mono*sulfosaure Salz fällt beim Erkalten der wässrigen Lösung aus. Die Mutterlauge wird zur weiteren Trennung soweit eingedampft bis die Masse gallertartig erstarrt, und nachdem nach längerem Stehen diese Gallerte krystallinisch geworden ist, behandelt man sie mit wenig kaltem Wasser. Der Verf. schlägt vor diese Disulfosäure, deren Bariumsalz bei letzterem Prozess ungelöst bleibt als β-Naphtol-α-disulfosäure, und die deren Bariumsalz gelöst wird als β-Naphtol-β-disulfosäure zu bezeichnen. Weiter gibt der Verf. eine Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der freien Säuren, sowie der Barium- und Natriumsalze, der α-β- und β-β-Naphtoldisulfosäuren. Besonders wichtig ist das Verhalten der beiden Säuren gegen Diazoverbindungen, indem sie damit zum Theil prachtvolle Farbstoffe erzeugen und zwar liefert die α-β-Säure meist tiefroth-violette, die β-β-Säure dagegen orange-hellrothe Nüancen.

---

1) Engl. P. 623 und Berl. Ber. **18**, 586.
2) Berl. Ber. **18**, 268.
3) Berl. Ber. **18**, 1895.
4) Berl. Ber. **18**, 1956.

Auch die Darstellung einer *Dioxynaphtalindisulfosäure* ($C^{10}H^4(OH)^2(SO^3H)^2$) beschreibt Peter Griess [1]; sie bildet sich beim Erwärmen von 1 Th. Dioxynaphtalin mit 2 Th. englischer Schwefelsäure. Aus dem Reactionsproduct stellt man zunächst das Bariumsalz dar, welches krystallisirt erhalten wird und aus dem man leicht durch Zusatz einer äquivalenten Menge Schwefelsäure die freie Sulfosäure gewinnen kann.

T. Plimpton [2] studirte, zum Zweck der Aufklärung der Constitution der sog. Chinonamine, das Verhalten von Anilin, p-Toluidin, Methylamin, Aethylamin, Ammoniak, Dimethylamin und Diphenylamin gegen *α-Naphtochinon.* Das Naphtochinon wird am vortheilhaftesten dargestellt indem man 5 gr Naphtalin in Eisessig löst und dazu nach und nach 15 gr Chromsäure gibt. Sobald die stürmische Reaction beendet, wird noch einige Stunden gekocht, mit Wasser gefällt, abfiltrirt und der Rückstand mit Dampf destillirt. Die Ausbeute beträgt 15—20 % des angewandten Naphtalins. 1 Th. Naphtochinon mit 2 Th. Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt erzeugt einen in schönen bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper, dem wahrscheinlich eine der folgenden 3 Formeln zukommt: I. $C^{10}H^6\langle{}^{O}_{O}\rangle N_C^6H^5$; II. $C^{10}H^5(OH)\langle{}^{O}_{N_C^6H^5}$; III. $C^{10}H^5(NH_C^6H^5)O^2$. — Zu Gunsten der Formel I spricht sowohl der Umstand, dass die Substanz mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung gibt, als auch, dass sie durch Reductionsmittel leicht unter Abspaltung von Anilin sich zersetzt. *Toluidin* gibt mit Naphtochinon die ensprechenden Verbindungen. *Methyl-* und *Aethylamin* resp. deren Salze bilden, wenn auch keineswegs so glatt wie Anilin und Toluidin, ein in rothen Nadeln krystallisirendes Chinonamin, dem möglicherweise die Formel $C^{10}H^6O^2NCH^3$ zukommt. *Ammoniak* wirkt auf Naphtochinon in ähnlicher Weise, wie Kali oder Natronhydrat ein unter Bildung des von Laurent entdeckten »Carminaphte«. *Dimethylamin* bei Gegenwart von Essigsäure mit Naphtochinon behandelt bildet eine in rothen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Analyse auf die Formel: $C^{10}H^5(N(CH^3)^2)O^2$ stimmen.

Endlich *Diphenylamin* bei Gegenwart von Salzsäure erzeugt beim Erhitzen mit Naphtochinon ausser Zersetzungsproducten blauschwarze, bei 164° schmelzende Nadeln, deren Zusammensetzung mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte.

---

1) Berl. Ber. 18, 1959. 2) Ch. Soc. J. 1880, 633.

Ludwig und Mauthner [1]) fanden, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Naphtalinsäure (Oxynaphtochinon) $C^{10}H^{5}(OH)O^{2}$ selbst unter verschiedenen Bedingungen, stets nur ein und derselbe Körper, der allerdings je nach der Darstellungsweise ein verschiedenes Ansehen besitzt, entsteht. Derselbe stellt ein krystallinisches, violettes Pulver dar, unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin etc., die alkoholische Lösung zeigt prächtige Fluorescenz. Die Verff. studirten das Verhalten der Substanz gegen Alkalien, Barytwasser, Platinchlorid und nascirenden Wasserstoff. In gleicher Weise wirkt Ammoniak auch auf Oximidonaphtol und Biimidonaphtol, indem ebenfalls Körper sich bilden, welche durch Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind. Aehnliche Verbindungen gewinnt man auch beim Erhitzen von Oximidonaphtol und Biimidonaphtol mit Wasser.

Naphtochinonchlorimid (vgl. Chinonchlorimid). Salzsaures *Amidonaphtol*, in der 150fachen Menge $H^{2}O$ gelöst, wird durch *Chlorkalkzusatz* unter Ausscheidung eines festen Körpers zersetzt. Ist die Farbe reingelb geworden, so schüttelt man mit Aether aus und erhält aus letzterem prachtvolle goldbraune Krystalle, die in Aether, Alkohol, Essigsäure leicht, in $H^{2}O$ schwer löslich sind, bei 85° schmelzen, bei 130° explodiren. Es scheinen dieselben aus 1 Mol. Naphtochinon plus 1 Mol Naphtochinonchlorimid, $C^{10}H^{6}\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown NCl\end{matrix}$, zu bestehen; vielleicht aber ist auch die Formel $C^{10}H^{5}(O^{2})_C^{10}H^{5}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NCl\end{matrix}$ zu berücksichtigen [2]), A. Hirsch [3]).

PHENANTHREN.

G. Schultz [4]) sucht experimentell die von Ostermayer und Fittig [5]) dem Phenanthren gegebene Strukturformel zu begründen.

Francis R. Japp [6]) studirte das Verhalten einer Verbindung von der Formel $C^{16}H^{14}O^{2} \cdot C^{2}H^{6}O$, deren Darstellung Verf. schon früher [7]) beschrieben hat. Nach monatlangem Verweilen der Sub-

1) Wien. Anz. 1880, 162.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1878, 459; Stenhouse und Groves.
3) Berl. Ber. 13, 1910.
4) Ann. Ch. 208, 95; Monit. scient. [3] 10, 848; siehe Jahresber. f. r. Ch. 1878, 460.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 399.
6) Chem. Soc. J. 1880, 408; Berl. Ber. 13, 761.
7) Chem. Soc. J. 1879, 526.

stanz im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure in einem näher beschriebenen, eigens dazu construirten Apparat gelang es das Molekül Alkohol, welches nur als Krystallalkohol fungirt, abzuspalten und die Verbindung $C^{16}H^{14}O^{2}$ rein zu gewinnen. Durch Oxydation der letzteren mit Chromsäure in Eisessiglösung geht sie in Phenanthrenchinon über. Durch Destillation mit *Zinkstaub* erhält man *Phenanthren*, welches an der characteristischen Pikrinsäuredoppelverbindung erkannt wurde. Aus der Lösung in Alkalien scheiden Säuren, selbst Kohlensäure, die Verbindung $C^{16}H^{14}O^{2}$ als Oel ab, welches in Berührung mit Alkohol sofort zu der krystallisirenden Alkoholdoppelverbindung $C^{16}H^{14}O^{2} \cdot C^{2}H^{6}O$ sich vereinigt. Aus dem Verhalten gegen Zinkstaub schliesst Verf. auf folgende Constitutionsformel $\begin{array}{l} C^{6}H^{4}\!-\!C\!-\!O\!-\!C^{2}H^{5} \\ | \quad\;\; \| \\ C^{6}H^{4}\!-\!C\!-\!OH \end{array}$, welche mit der Gräbe'schen [1]) Phenanthrenchinonformel übereinstimmt.

Francis R. Japp [2]) beschreibt zwei isomere *Phenanthrencarbonsäuren*, welche er zur Unterscheidung als α- und β-Säure zu bezeichnen vorschlägt. Die *α-Phenanthrencarbonsäure* [3]) wird erhalten aus phenanthrensulfosaurem Calcium resp. Natrium durch Destillation mit Ferrocyankalium und verseifen des so erhaltenen Nitrils. Die Säure schmilzt bei 266°. In den Mutterlaugen vom α-phenanthrensulfosaurem Calcium befindet sich das β-*phenanthrensulfosaure Calcium* resp. Natrium, welches in bekannter Weise in die β-*Phenanthrencarbonsäure* übergeführt wird. Letztere ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmp. 250—251°. Das Natriumsalz krystallisirt mit 5, das Bariumsalz mit 6 Mol. Wasser. Mit *Natronkalk* destillirt erhält man daraus Phenanthren, durch *Chromsäure* wird es in *Phenanthrenchinon* übergeführt, während die *α-Carbonsäure Phenanthrenchinoncarbonsäure* liefert. Verf. gibt in Folge dessen der *α-Carbonsäure* die Formel $\begin{array}{l} C^{6}H^{4}\!-\!CH \\ | \quad\;\; \| \\ C^{6}H^{3}\!-\!CH \\ | \\ COOH \end{array}$, der β-*Carbonsäure* die Formel $\begin{array}{l} C^{6}H^{4}\!-\!C\!-\!OOH \\ | \quad\;\; \| \\ C^{6}H^{4}\!-\!CH \end{array}$.

Schüttelt man 1 Th. Phenanthren mit 4 Th. Pyroschwefelsäure und erwärmt später das Gemisch auf dem Wasserbad, so bildet sich nach Eugen Richter [4]) fast ausschliesslich *Phenanthrendisulfosäure*, welche man leicht durch Zersetzen des Bleisalzes mit

---

1) Ann. Ch. Ph. **167**, 131.
2) Ch. Soc. J. 1880, 83.
3) Berl. Ber. **10**, 1661.
4) Berl. Ber. **18**, 314.

Schwefelwasserstoff oder aber aus dem Kalksalz [1]) nach Entfernen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure, Zersetzen des sulfosauren Kalks mit Schwefelsäure und Ausfällen des Gypses aus dem stark eingedampften Filtrat mit Alkohol rein darstellen kann. Die Säure ist ein brauner Syrup. Die Salze sind sehr leicht löslich und schlecht krystallisirbar. Schmilzt man das Kalisalz mit Kalihydrat (ca. 6—8 Stunden bei 260—280°), so erhält man einen phenolartigen Körper der seiner leichten Oxydirbarkeit wegen nicht näher untersucht werden konnte. Wird das Kalisalz mit Blutlaugensalz destillirt und das gewonnene Nitril verseift, so erhält man eine Carbonsäure, die mit Resorcin einen dem Fluoresceïn ähnlichen Körper liefert.

Eugen Richter [2]) beobachtet weiter, dass wenn man 1 Mol. *Disulfosäure des Phenanthrens* mit 2 Mol. Resorcin auf 195—200° erwärmt eine der Phtalsäure-Resorcinreaction analoge Einwirkung stattfindet, indem sich Phenanthrensulfeïnresorcin bildet. Dasselbe stellt gereinigt ein lockeres rothbraunes Pulver dar, dessen Lösungen, besonders die alkalischen, im höchsten Grade fluoresciren. Ueber die Zusammensetzung der Verbindung wird nichts Bestimmtes mitgetheilt. Brom wirkt lebhaft darauf ein, doch gehen die färbenden Eigenschaften dadurch verloren. Ausgezeichnet durch ihre prachtvolle rothe Farbe sind dagegen die Rosanilinsalze des Sulfeïns.

R. Anschütz und J. von Siemienski [3]) erwärmten *Bromphenanthren* mit der gleichen Menge concentrirter *Schwefelsäure* auf dem Wasserbad und erhielten *bromphenanthrenmonosulfosaures* Kalium, nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser und Zusatz von Kalilauge als krytallinischen weissen Niederschlag. Die Verff. beschreiben ferner das Silber- und Bariumsalz. Wahrscheinlich entsteht ausser der beschriebenen noch eine isomere Monosulfosäure. — Die Ersetzung der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ist bis jetzt nicht gelungen.

Francis R. Japp [4]) studirte die Einwirkung von *Benzaldehyd* auf *Phenanthrenchinon*, sowohl bei An- als bei Abwesenheit von Ammoniak. Wird Phenanthrenchinon mit blausäurefreiem Benzaldehyd in zugeschmolzenen Röhren auf 250—270° (ungefähr 6 Stunden lang) erwärmt, so erhält man neben Benzoësäure einen Körper von der Zusammensetzung $C^{35}H^{24}O$. — In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist letzterer fast unlöslich, wenig löslich nur in den Homologen des Benzols und in Schwefelkohlenstoff. Die Substanz

1) Berl. Ber. **18**, 319.
2) Berl, Ber. **18**, 317.
3) Berl. Ber. **18**, 1179.
4) Ch. Soc. J. 1880, 661.

ist ferner im hohen Grade beständig, nur Oxydation mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Destillation mit Zinkstaub vermag sie zu verändern. Durch ersteren Process spaltet sie sich in Benzoësäure und Phenanthrenchinon, bei letzterem bildet sich als einziges Product Phenanthren. Da selbst Zinkäthyl keine Reaction bewirkt, so ist Abwesenheit von Hydroxylgruppen in der fraglichen Substanz erwiesen. — Enthält das Benzaldehyd Blausäure so bildet sich bei der Einwirkung auf Phenanthrenchinon ausser der beschriebenen Verbindung auch ein stickstoffhaltiger Körper, dem wahrscheinlich die Formel $C^{22}H^{15}NO$ zu kommt.

E. von Sommaruga [1]) studirte das Verhalten von *Ammoniak* gegen *Phenanthrenchinon.* Letzteres wird in Alkohol suspendirt und dann trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und endlich das Gemisch 36 Stunden in einem Frankland'schen Digestor auf 100° erhitzt. Der Inhalt besteht aus einer gelbbraun gefärbten Lösung und einer reichlichen Krystallausscheidung. Aus der *gelben alkoholischen Lösung* lässt sich nach Abdestilliren des Alkohols ein in kaltem Alkohol unlöslicher Körper abscheiden, der die Formel $C^{28}H^{19}N^{3}O$ hat und als *Diphenanthrenoxytriimid* bezeichnet wird. Die Hauptmenge des *krystallisirten Reactionsproducts* besteht wesentlich aus 2 Substanzen, die sich durch Eisessig trennen lassen. Die in Essigsäure lösliche lässt sich am leichtesten mittelst Zinkstaub reinigen. Die damit ausgeführten Analysen entsprechen der Formel $C^{28}H^{19}N^{3}O$. Schmp. über 300°. Derselbe ist also isomer mit dem eben beschriebenen, welcher aber in Alkohol löslich ist und bei 282° schmilzt; derselbe wird deshalb als *Isodiphenanthrenoxytriimid* bezeichnet. Der in Essigsäure unlösliche Körper ist auch in allen übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von conc. Schwefelsäure, die ihn mit rother und blauer Farbe löst, ganz unlöslich. Die Reinigung geschieht am besten durch Sublimation. Die so gereinigte Substanz schmilzt weit über 320°. Die Analysen führen zu der Formel $C^{28}H^{16}N^{2}$. Verf. nennt dieselbe *Diphenanthrenazotid.* Dieselbe stickstoffhaltige Substanz bildet sich in nahezu theoretischer Menge beim Erhitzen von Phenanthrachinon mit überschüssigem Benzaldehyd und starkem wässrigen Ammoniak. Sie bildet farblose, bei 201° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt liefert sie Phenanthrenchinon und

---

1) Wien. Monatsh. 1, 145; Wien. Anz. 1880, 20.

Benzoësäure, mit Zinkstaub destillirt wesentlich Phenanthren. Vierzehn Tage langes Kochen mit alkoholischer Kalilauge, sowie Einschliessen mit Salzsäure und Erhitzen auf 200° zersetzt die Substanz partiell unter Bildung von etwas Benzoësäure. — Zinkäthyl ist ohne Einwirkung und lässt sich daraus auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen und typischen Ammoniakwasserstoffen schliessen. Im Uebrigen verweisen wir auf die ausführliche Originalabhandlung.

ANTHRACEN.

C. Liebermann [1]) vergleicht die Anthracenderivate bezüglich ihres Fluorescenzvermögens und fand als nahezu ausnahmenlose Regel, dass diejenigen Verbindungen fluoresciren, in denen die, beide Benzolreste verbindende Zweikohlenstoffgruppe die Constitution $\left\langle\begin{matrix}CM\\CM\end{matrix}\right\rangle$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe $\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle$ oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe $\left\langle\begin{matrix}C(OH)\overset{C^6H^5}{} \\ CO\end{matrix}\right\rangle$ enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen. — Wahrscheinlich ist also die Doppelketongruppe das Hinderniss für die Fluorescenz, da sobald diese Gruppe durch Reduction alterirt wird, Fluorescenzerscheinungen auftreten.

Eine dritte, bisher unbekannte, *Anthracencarbonsäure* haben C. Liebermann und A. Bischof [2]) aus *Anthracenmonosulfosäure* (erhalten durch Reduction der käuflichen Anthrachinonmonosulfosäure mit Jodwasserstoff, oder durch Kochen von anthrachinonsulfosaurem Natron mit Wasser und Natriumamalgam) dargestellt. Das Natronsalz der Anthracenmonosulfosäure wird zu dem Zweck mit dem gleichen Gewicht trockenen Blutlaugensalzes destillirt und das so gewonnene rohe Nitril durch 4—5 Tage langes Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Beim Ansäuern scheidet sich die Anthracencarbonsäure als gelber, flockiger Niederschlag ab. Derselbe besteht noch aus einem Gemenge zweier isomeren Carbonsäuren, von denen die eine, schon bekannte, ein leicht lösliches, die andere, neue Carbonsäure ein fast unlösliches Barytsalz liefert, worauf sich eine Trennung beider begründen lässt. Die neue Carbonsäure tritt

1) Berl. Ber. 13, 913. 2) Berl. Ber. 13, 47.

bei der Reaction als Hauptproduct auf, während die andere sich nur in geringer Menge bildet und wahrscheinlich herrührt von dem Vorhandensein einer isomeren Anthrachinonmonosulfosäure im Ausgangsmaterial. Erstere besitzt gelbe Farbe, löst sich in Alkohol und Eisessig schwerer, als die Isomere und sublimirt in Blättchen und Nadeln, die bei 280° schmelzen. Die Verff. haben verschiedene Salze und den Aether dargestellt und ferner die Säure durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Anthrachinoncarbonsäure ($C^{14}H^7O^2COOH$) übergeführt, welch letztere, wie ihre Isomere, bei 285° schmilzt.

Um zu den noch nicht bekannten Nitro- (resp. Amido-) producten des Anthracens (denn beim Nitriren des Anthracens mit Salpetersäure bilden sich nur Anthrachinon, Nitroanthrachinon und harzige Substanzen) zu gelangen, liessen C. Liebermann und L. Lindemann [1]) salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,33), auf in Eisessig suspendirtes Anthracen in verschiedener Weise einwirken. Löst man überschüssiges Anthracen in kochendem Eisessig, lässt auf 30° erkalten und leitet die rothen Dämpfe in *schnellem* Strom und längere Zeit ein, so scheidet sich eine hellgelbe Substanz aus, die aus Benzol in weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $C^{14}H^{11}NO^3 = C^{14}H^{10} \cdot HNO^3$ = *Salpetersäure-Anthracen* hat. Leitet man dagegen die rothen Dämpfe, frei von mitgerissener Salpetersäure in *langsamem* Strom in die Mischung von 1 Th. Anthracen und 4 Th. Eisessig bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur ein, so erhält man durch Umkrystallisiren aus Toluol eine ein weissen, bei 194° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C^{14}H^{10} \cdot 2\,NO^2$ = *Untersalpetersäure-Anthracen*. Behandelt man die beiden Verbindungen mit verdünntem Alkali, so geht ein Theil der Substanz unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in Lösung, ein anderer scheidet sich als gelbes Pulver aus, welches aus Alkohol in gelben, bei 146° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist *Nitrosoanthron*, $C^{14}H^9NO^2$. Die Entstehungsweisen veranschaulichen die Gleichungen: 1) $C^{14}H^{11}NO^3 = H^2O + C^{14}H^9NO^2$; 2) $C^{14}H^{10}(NO^2)^2 = HNO^2 + C^{14}H^9NO^2$. Aus der verdünnten und kalt gehaltenen gelben alkalischen Lösung scheidet sich durch Säuren ein nahezu farbloser Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung $C^{14}H^{11}NO^2$ hat und als *Nitrosohydranthron* zu bezeichnen ist. Diese Verbindung

1) Berl. Ber. 13, 1584.

hat sauren Character, ein Wasserstoff lässt sich z. B. durch Natrium ersetzen. $C^{14}H^{10}NO^2Na$ *nitrosohydranthronsaures Natron.* Das *Nitrosoanthron* geht beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, sowie durch Behandeln mit Zinn und Eisessig in *Nitrosohydranthron* über, durch stärkere Reductionsmittel dagegen entstehen Anthracen, Anthracenhydrür und Ammoniak. *Nitrosoanthron* mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt, gibt einen bei 205—207° schmelzenden, in schönen weissen Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C^{14}H^8Cl^6$, *Dichloranthracentetrachlorid*, welches mit alkoholischem Kali *Tetrachloranthracen* — $C^{14}H^6Cl^4$, Schmp. 152°, liefert, woraus man durch Oxydation mit CrO^3 und Eisessig schön krystallisirendes *Dichloranthrachinon* gewinnt. Verff. stellen am Schluss für die 4 neuen Verbindungen Constitutionsformeln auf.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Anthrachinon erhält man bekanntlich Anthrahydrochinon, $C^{14}H^{10}O^2$, dem wahrscheinlich eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommt.

$$\text{I. } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4, \quad \text{II. } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.$$

C. Liebermann [1]) versuchte die Frage, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben sei, durch Aethylirung und Amylirung des *Anthrahydrochinons* zu beantworten, nachdem er durch Acetylirung zu keinem entscheidenden Resultat gelangt war. *Aethyloxanthranol*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CHOC^2H^5\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ entsteht beim Erwärmen von Anthrahydrochinon mit Natronlauge und Jodäthyl. Die Trennung vom rückgebildeten Anthrachinon geschieht mittelst 40° warmem Alkohol, worin letzteres unlöslich ist. Die alkoholische Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt lässt die gewünschte Aethylverbindung in weissen Nadeln fallen (Schmp. 106—107°). *Amyloxanthranol*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CHOC^5H^{11}\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$ gewinnt man in analoger Weise, wie die Aethylverbindung sie krystallisirt in glänzenden, bei 125° schmelzenden Krystallen. Die Analysen stimmten gut auf die angegebenen Formeln. Durch rauchende Salpetersäure wird *Aethyloxanthranol* (in Eisessig gelöst) in eine Dinitroverbindung $C^{14}H^7(NO^2)^2O^2C^2H^5$ übergeführt. Brom wirkt direct zugesetzt verharzend, dagegen auf eine Lösung der *Oxanthranole* in Eisessig sehr langsam und unter

1) Berl. Ber. 18, 1596.

Bildung von Bromsubstitutionsproducten, die sich beim Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung von Harz zersetzen. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhält man aus den *Oxanthranolen* nach wiederholtem Reinigen wasserhelle, zähe Flüssigkeiten, mit starker blauer Fluorescenz. Aus der Aethylverbindung entsteht *Aethylanthracenbihydrür* $C^{16}H^{16}$, aus der Amylverbindung Amylanthracenbihydrür $C^{19}H^{22}$. Concentrirte Schwefelsäure löst die Oxanthranole unter Entwicklung von schwefliger Säure mit rother Farbe. Aus der Lösung der Amylverbindung fällt Alkohol gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C^{19}H^{16}O$. Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass dem Anthrahydrochinon jedenfalls die Formel I zukommt und stellt für die einzelnen Derivate der beiden Oxanthranole Strukturformeln auf.

R. Bourcart [1]) erhitzte *anthrachinonsulfosaures Natrium* $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^3\text{-}SO^3Na$ mit wässrigem *Ammoniak* in zugeschmolzenen Röhren 48 Stunden lang auf 180°. Man erhält wie R. v. Perger [2]) gezeigt hat, *Amidoanthrachinon*, welches bis auf den Schmelzpunkt mit dem von Böttger und Petersen dargestellten *Amidoanthrachinon* übereinstimmt. Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzin, aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt es in rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, in Aether, Ammoniak und Alkalien. Schmp. 301—302° (das von Böttger und Petersen dargestellte schmilzt bei 256°). Es sublimirt in schönen rothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln. Mit Salzsäure gibt es ein hellgrünes Salz, mit Schwefelsäure in der Kälte ein grünes im Ueberschuss der Säure lösliches Salz. Beide Salze, wie das Platindoppelsalz werden durch Wasser zersetzt. Salpetrige Säure erzeugt wahrscheinlich eine Diazoverbindung. Jodwasserstoff und rothen Phosphor, sowie Zinkstaub führen das Amidoanthrachinon in ein stickstoffhaltiges Derivat des Anthracens (nicht Anthrachinons), von unbekannter Constitution über. — β-*Anthrachinondisulfosaures Natrium* mit wässrigem Ammoniak in gleicher Weise behandelt liefert eine mit kirschrother Farbe in Ammoniak lösliche Substanz. Beim Neutralisiren der Lösung fällt der Körper als weisse, violette, in Wasser unlösliche Flocken nieder. Die wahrscheinliche Zusammensetzung der Substanz ist folgende: $C^6H^3(SO^3H)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^2\langle{}^{NH^2}_{OH}$.

1) Bull. soc. chim. 33, 263. 2) Berl. Ber. 12, 1566.

Im D. R.P. Nr. 6526 theilen Przibram und Co.[1]) in Wien zwei Verfahren zur technischen Darstellung von Amidoanthrachinonen aus Mono- und Dinitroanthrachinonen mit.

H. Perkin[2]) findet, dass die beiden von Graebe und Liebermann[3]) angegebenen Verfahren zur Darstellung des Dibromanthrachinons, zwei *isomere* und *nicht identische* Körper liefern, welche Verf. mit α und β bezeichnet. *α-Dibromanthrachinon* entsteht beim directen Bromiren von Anthrachinon, Destilliren des Rohproductes und Umkrystallisiren aus Benzin oder hochsiedendem Naphtol. Der reine Körper schmilzt bei 145° und destillirt fast unzersetzt; ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, noch leichter in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. *β-Dibromanthrachinon* bildet sich durch Oxydiren von Tetrabromanthracen mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Wärme. Der Verf. gibt die genaue Vorschrift für das Verfahren an. Die reine Substanz schmilzt bei 174—175°; gegen Lösungsmittel verhält sie sich wie die α-Verbindung nur ist sie in allen etwas schwer löslich. Beide *Dibromanthrachinone* hat der Verf. mit schmelzendem Kali behandelt und gefunden, dass die *α-Verbindung* ausser *Alizarin* beträchtliche Mengen von *Anthrapurpurin* und sehr wenig *Flavopurpurin* liefert — es scheinen also die Bromatome dieselbe Stellung zu haben wie die Sulfogruppen in *β-Anthrachinondisulfosäure* resp. sich in *verschiedenen Benzolkernen* zu befinden. Das *β-Dibromanthrachinon* gibt mit Kali geschmolzen ausschliesslich Alizarin. — Die Br-Atome scheinen daher hier dieselbe Stellung zu haben, wie im Alizarin sich also in einem und demselben Benzolkern zu befinden.

D. A. Mac Houl[4]) berichtet über einige Derivate der Anthrachinonsulfosäure. *Anthrachinonsulfochlorid* ($C^{14}H^7O^2$_SO^2Cl) gewinnt man beim Erhitzen von aus Wasser umkrystallisirtem und getrocknetem, technischem anthrachinonsulfosaurem Natron mit Phosphorchlorid auf 180°. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids kocht man den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus heissem Toluol um. Das Sulfochlorid bildet gelbliche Blättchen, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol und Eisessig. Schmp. 193°. Erst bei 160° wird dasselbe durch Wasser in Anthrachinonsulfosäure zurückverwandelt. Mit

1) Dingl. pol. J. **235**, 154.
2) Ch. Soc. J. 1880, 554; 559.
3) Ann. Ch. Spl. VII. 288—289 und Monit. scient. [3] **9**, 397.
4) Berl. Ber. **13**, 692.

alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt bildet es *Anthrachinonsulfamid* ($C^{14}H^{7}O^{2}_SO^{2}NH^{2}$), welches aus Eisessig, dem nahezu einzigen Lösungsmittel, umkrystallisirt bei 261° schmelzende Nadeln darstellt. Mit einer Lösung von Anilin in Toluol auf 180° erhitzt bildet es *Anthrachinonsulfanilid* ($C^{14}H^{7}O^{2}_SO^{2}NH_C^{6}H^{5}$), welches in braunen, bei 193° schmelzenden Prismen erhalten wird. Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Anthrachinonsulfochlorid entsteht neben Zersetzungsproducten *Anthrachinondimethylanilinsulfon*, $C^{14}H^{7}O^{2}_SO^{2}_C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}$. Schmp. 171°. Bei Reduction des Sulfonchlorids mit Natriumamalgam in Wasser enstehen *anthracenhydrürsulfosaures und anthracensulfosaures Natron und wenig Anthrachinon.* Die Trennung der beiden ersten geschieht durch verdünnte, siedende Natronlauge, worin ersteres löslich, das zweite unlöslich ist. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dagegen erhält man Anthrochinon als Hauptproduct.

E. Schunk und H. Römer [1]) geben ein Verfahren zur Erkennung des *Alizarins, Isopurpurins* und *Flavopurpurins*, wenn sie neben einander vorkommen, an, welches sich auch zur quantitativen Bestimmung des Alizarins eignet. Die Trennung der drei Körper beruht auf fractionirter Sublimation. Alizarin sublimirt bei 110°, Flavopurpurin bei 160° und Isopurpurin bei 170°. Der Versuch wird zwischen zwei durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring getrennten Glasplatten im Luftbad ausgeführt. Das Alizarin lässt auf diese Weise ohne Schwierigkeiten, ja sogar quantitativ, trennen, wenn man die Temperatur unter 160° hält. Die beiden Purpurine erkennt man an der verschiedenen Krystallform und kann sie leicht mittelst Benzol trennen, worin *Isopurpurin* fast *unlöslich, Flavopurpurin leicht* löslich ist.

Prud'homme [2]) theilt mit, dass das *Alizarin-Carmin* (patentirt von Przibram und Co.) das Kali oder Natronsalz der *Alizarinsulfosäure* ist, dessen Bildung zufällig beim Oxydiren der Anthrachinonsulfosäure beobachtet wurde. Man gewinnt es durch Erhitzen von Alizarin mit Schwefelsäureanhydrid auf 100—150°. Das Alizarin-Carmin stellt ein violettes Pulver dar, löst sich leicht in Wasser dem es eine fuchsinrothe Farbe ertheilt. Das Färben damit geschieht nach vorhergegangener Beize der Leinwand mit Alaun, Eisenvitriol etc. in der nahezu siedenden Carmin-Lösung.

C. Graebe [3]) theilt seine ausführliche Untersuchungen des

1) Berl. Ber. **18**, 41.
2) Monit. scient. [3] **10**, 152.
3) Ann. Ch. **201**, 333; Arch. sc. ph. nat. [3] **8**, 25.

Alizarinblaus mit. Der Farbstoff bildet sich, wie Prudhomme[1]) zuerst beobachtete, durch Erwärmen von Nitroalizarin mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure auf 100—200°. Aus Benzol krystallisirt das reine Alizarin blau in bräunlich-violetten, metallglänzenden Nadeln, die bei 270° schmelzen und höher erhitzt sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nahezu unlöslich, in kaltem Benzol wenig löslich, reichlicher in heissem. In Ammoniak löst es sich mit himmelblauer, in Alkalien je nach dem Mengenverhältniss mit blauer oder grüner Farbe. Die Zusammensetzung des Alizarinblaus ist $C^{17}H^{9}NO^{4}$, wie aus den Analysen und dem chemischen Verhalten desselben hervorgeht. Der Bildungsprozess wird durch folgende Gleichung interpretirt: $C^{14}H^{7}(NO^{2})O^{4} + C^{3}H^{8}O^{3} = C^{17}H^{9}NO^{4} + 3\,H^{2}O + 2\,O$. *Oxydationsmittel* zersetzen es unter Bildung von Phtalsäure. *Reductionsmittel* geben eine Reductionsküpe; mit Zinkstaub erhitzt erhält man dagegen $C^{17}H^{11}N$ *Anthrachinolin.* Mit *Säuren* (Salzsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure) bildet das Alizarinblau krystallisirende Salze, welche durch Wasser leicht zerlegt werden; mit *Basen* erhält man blaue und grüne Verbindungen von unconstanter Zusammensetzung. Von den *Aethern* ist vor allen das *Dibenzoylalizarinblau*, $C^{17}H^{7}NO^{2}(OC^{7}H^{5}O)^{2}$, zu erwähnen, welche aus Benzol in rothen, bei 244° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Einwirkung von *wässrigem Ammoniak* bei 200° erhält man das Amid $C^{17}H^{8}NO^{3}(NH^{2})$, ein Alizarinblau in dem ein OH durch NH^{2} ersetzt ist. Das interessanteste Derivat des Alizarinblaus ist zweifellos das *Anthrachinolin*, $C^{17}H^{11}N$ (erhalten aus 1 Th. Alizarinblau durch Erhitzen mit 10 Th. Zinkstaub). Analysen sowie Dampfdichtebestimmung bestätigen die Formel. Das *Anthrachinolin* krystallisirt in Blättchen (Schmp. 170°) die unlöslich sind in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit intensiv blauer Fluorescenz. Mit *Säuren* bildet es gut krystallisirende beständige Salze, mit *Jodäthyl* erhält man kein äthylirtes Anthrachinolin, sondern eine Ammoniumbase $C^{17}H^{11}N.C^{2}H^{5}J$. Ebenso geht aus dem indifferenteren Verhalten gegen *Essigsäureanhydrid* hervor, dass das *Anthrachinolin* eine *tertiäre* Base ist. — *Chromsäure* führt es in ein Chinonderivat $C^{17}H^{9}NO^{2}$ über, welches man in nahezu quantitativer Ausbeute erhält. Letzteres krystallisirt in gelben Prismen, welche bei 185° schmelzen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Durch Erhitzen mit *Zinkstaub* wird Anthrachinolin zurückgebildet.

---

1) Bull. soc. chim. **28**, 62.

Die Salze des *Chinons* sind unbeständig, Schwefelsäure bildet bei höheren Temperaturen Sulfosäuren. Aus der Untersuchung geht hervor, dass das Alizarinblau ein Anthracen resp. Anthrachinonderivat ist, in dem die H eines Benzolkerns nicht substituirt (Bildung von Phtalsäure), im andern dagegen zwei (OH) anzunehmen sind (Benzoylverbindung). Die Bildung des Alizarinblaus aus Nitrokörper und Glycerin ist analog der von Königs [1]) aufgefundenen Chinolinsynthese aus Allylanilin, die Constitution dieser Anthracenverbindung ist daher jedenfalls eine chinolinartige, und kommen den besprochenen Körpern folgende Formeln zu.

$C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH-}{-CH-}C^6H^2\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH{=}CH{-}CH}{-N{=}}$ = Anthrachinolin,

$C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO-}{-CO-}C^6H^2\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH{=}CH{-}CH}{-N{=}}$ = Chinon des Anthrachinolins,

$C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO-}{-CO-}C^6(OH)^2\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH{=}CH{-}CH}{-N{=}}$ = Alizarinblau.

Stöder [2]) hat auf genau beschriebene Weise durch Ausziehen mit Benzol aus dem Pressrückstand von Syr. Rhei 0,9 % krystallisirte *Chrysophansäure* dargestellt.

HÖHERE KOHLENWASSERSTOFFE.

G. Goldschmiedt [3]) theilt seine ausführlichen Untersuchungen mit über den von ihm im Stupp von Idria entdeckten Kohlenwasserstoff, *Idryl* [4]) genannt. Die Formel derselben ist $C^{15}H^{10}$. Durch Einwirkung von Chlor erhält man Trichloridryl, durch Brom ein *Tribromidryl.* Nascirender Wasserstoff, resp. Jodwasserstoff bei Gegenwart von amorphem Phosphor oder Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bildete neben geringen Mengen eines flüssigen Productes ein in, bei 76° schmelzenden, Nadeln krystallisirendes *Hydroproduct* $C^{15}H^{12}$. Aus dem flüssigen Körper gelingt es einen Kohlenwasserstoff von der *Formel* $C^{15}H^{18}$ abzuscheiden. Erwärmt man Idryl mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entsteht eine *Disulfosäure.* Die freie Säure ist ein gelblicher Syrup; die Salze sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Verschmelzen des *Kalisalzes* mit *Kalihydrat* erhält man keine characterisirte Verbindung, beim Erhitzen des *Kalisalzes* mit *Cyankalium*

1) Berl. Ber. **12**, 453.
2) Pharm. Z. Russl. **19**, 338.
3) Wien. Anz. 1880, 56; Wien. Monatsh. **1**, 221.
4) Berl. Ber. **10**, 2022; Wien. Ber. 1877 (Juliheft).

bildet sich wesentlich ein nicht krystallisirendes Cyanür, aus welchem beim Verseifen mit Kalihydrat eine *Idrylmonocarbonsäure* hervorgeht.

Watson Smith [1]) stellte durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Pyrens aus Petroleumäther reines *Pyren* dar, welches er beim langsamen Verdunstenlassen der Petroleumätherlösung in wohlausgebildeten monoklinen Tafeln erhielt, deren krystallographische Axenverhältnisse von Groth (Strassburg) und Trechmann (Hartlepool) festgestellt, eingehend beschrieben werden. Der Schmp. liegt genau bei 149°. Analysen und Dampfdichtebestimmung stellen die Formel $C^{16}H^{10}$ ausser Frage.

A. Breuer und Th. Zincke [2]) theilen in der III. Mittheilung über den Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{12}$ die Resultate mit, welche sie erhalten haben bei Einwirkung verschiedener Amine auf das Chinon $C^{16}H^{10}O^{2}$. Die Reaction verläuft in derselben Weise wie bei Ammoniak, d. h. 1 Wasserstoffatom wird durch OH und 1 Sauerstoff durch den Rest NR′ ersetzt. Der Process vollendet sich schon in der Kälte, geht aber nicht so glatt wie beim Ammoniak und wird zweckmässig durch Zusatz von Natronlauge unterstützt. Die Verff. beschreiben die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Methylaminderivats, $\left(C^{16}H^{9}(OH)\begin{cases}O\\NCH^{3}\end{cases}\right)$, des Aethylamin-, des Anilin-, des Toluidin- und des Naphtylderivats. Alle diese sind rothe, krystallisirende Substanzen, die durch Reductionsmittel in farblose, leicht wieder zu den ursprünglichen Körpern sich oxydirende, krystallisirende Verbindungen übergehen. Durch wässrige schweflige Säure entsteht ein beständiger Körper, der wahrscheinlich als ein Aether oder Anhydrid des Oxyhydrochinons,

$$\begin{matrix}C^{16}H^{9}\text{-}OH\lt^{OH}_{O}\\ C^{16}H^{9}\text{-}OH\lt_{OH}\end{matrix},$$

aufzufassen ist. — Die Verff. fanden weiter, dass der eigenthümliche Körper, welcher sich aus den Lösungen des Chinons durch Einwirkung des Sonnenlichts ausscheidet [3]), nichts anderes als zwei polymere Modificationen sei, die mittelst Chloroform leicht getrennt werden können. Die in Chloroform *lösliche* Modification wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und bildet dann *gelbe*, rhombische, bei 225—230° schmelzende Blättchen, die gegen Oxydationsmittel sehr beständig sind und nur von Chromsäure in Eisessig und Benzoësäure, von übermangansaurem Kali in

1) Ch. Soc. J. 1880, 413.
2) Berl. Ber. **18**, 631.
3) Berl. Ber. **10**, 1403.

Benzoësäure und Phtalsäure übergeführt werden. Die in Chloroform *unlösliche* Modification lässt sich nicht umkrystallisiren und bleibt als *weisse*, bei 207—207,5° schmelzende Blättchen zurück. Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung, nur Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure. Durch alkoholisches Kali werden beide Modificationen alterirt, die hierbei entstehenden Producte müssen aber noch näher untersucht werden.

Graebe und Bungener [1]) ist die Synthese des *Chrysens* gelungen, durch Einwirkung von *Phenylacetylchlorid* auf *Naphtalin* bei Gegenwart von *Chloraluminium*. Man erhält so zunächst *Benzylnaphtylketon*, $C^6H^5CH^2_CO_C^{10}H^7$, welches durch Reduction mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 150—160° den Kohlenwasserstoff $C^6H^5_CH^2_CH^2_C^{10}H^7$ gibt. Leitet man letzteren durch eine rothglühende Röhre, so verliert er 4 Atome H und bildet *Chrysen*, dem folglich die Formel $\begin{matrix} C^6H^4_CH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^6_CH \end{matrix}$ zukommt.

O. Burg [2]) fand einen neuen Kohlenwasserstoff, *Picen* genannt, in den höchstsiedenden Antheilen des Braunkohlentheers, in dem sog. Braunkohlenpech. Durch Umkrystallisiren aus hochsiedendem Steinkohlentheeröl oder besser durch Auslaugen mit kochendem Cumol gewinnt man das Picen in schneeweissen Blättern krystallisirt. Das *Picen* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, reichlicher wird es von dem zwischen 150—170° siedenden Steinkohlentheeröl gelöst. Die Zusammensetzung ist $C^{22}H^{14}$, der Schmelzpunkt 345°. Es ist somit das 5te Glied der um C^4H^2 fortschreitenden Reihe: C^6H^6, $C^{10}H^8$, $C^{14}H^{10}$, $C^{18}H^{12}$, $C^{22}H^{14}$. Schwefelsäure bildet damit Sulfosäuren, Chromsäure in Eisessig ein Chinon $C^{22}H^{12}O^2$, Chlor und Brom krystallisirende Substitutionsproducte, von denen Verf. vor allen das *Bibrompicen*, $C^{22}H^{12}Br^2$, dargestellt und beschrieben hat.

1) Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 21. 2) Berl. Ber. **13**, 1834.

KOHLEHYDRATE.

Th. Thomsen [1]) entdeckt in dem *optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate* ein »Gesetz der einfachen Beziehungen«, wonach »das molekulare Drehungsvermögen $\frac{m[\alpha]^D}{100}$ für die Kohlehydrate und deren Verbindungen ein einfaches Multiplum einer gemeinschaftlichen Constanten $= 19,0$ ist, und das Gesetz exact für c (Concentr.) $= \frac{1}{\infty}$.« Bezüglich der Belege für dieses Gesetz und über seine Verallgemeinerung sei auf die citirten Abhandlungen verwiesen.

In dem Fruchtfleisch der Kaffeebeeren finden sich nach Boussingault [2]) verschiedene Zuckerarten. Er fand in dem getrockneten Material 2,21 % Mannit, 8,73 % Invertzucker, 2,37 % Rohrzucker. Doch glaubt B., dass sich dasselbe nicht zur Ausbeutung auf Spiritus eigne.

In dem *Palmzucker* von Calcutta fand H. Dëon [3]): Rohrzucker 87,97 %, Glycose 1,53 %, Lävulose 0,18 %, Gummi 4,88 %, Wasser und flüchtige Stoffe 1,88 %, Aschen 0,50 %, Mannit und fettartige Stoffe 3,06 %. Ausserdem fanden sich 1,70 % Thon, Sand und Pflanzentheile. In der Lösung liessen sich zwei Fermente, ein fadenförmiges und ein sehr kleines kugelförmiges unterscheiden.

Unter dem Titel »über *die Spaltungen des Zuckers*« gibt E. Reichardt [4]) eine gedrängte Uebersicht der wichtigern Arbeiten über dieses Thema und bezeichnet einige Punkte als zunächst weiterer Untersuchung bedürftig.

E. Salkowski [5]) erwähnt die Bildung von Silberspiegeln durch *Rohrzuckerlösungen*, die mit Natronlauge versetzt sind. Entsprechend verhalten sich Mannit, Salicin und Amygdalin. Vielleicht entsteht

1) Berl. Ber. **18**, 2168, 2264, 2266, 2269.
2) Compt. rend. **91**, 639.
3) Aus Journ. de Pharm. et Chimie [5] **1**, 47 in Arch. Ph. [3] **16**, 382.
4) Arch. Pharm. [3] **16**, 39.
5) Z. phys. Ch. **4**, 133.

hierbei aus dem Rohrzucker Brenzcatechin, was durch weitere Versuche festgestellt werden soll.

Die freiwillige Veränderung der rohen Candiszuckers beruht nach U. Gayon [1]) auf einem Gährungsvorgange, wobei reducirender Zucker gebildet wird. Alle Candiszucker enthalten je nach ihrer Reinheit mehr oder weniger Gährungspilze, deren Entwicklung durch Wärme und Feuchtigkeit befördert wird. Die glucosereichen Zucker enthalten ein durch Alkohol fällbares Ferment von den Eigenschaften der Bierhefe. Die gährungswidrigen Mittel wirken in verschiedener Weise darauf ein. Schweflige Säure und saures Calciumsulfit begünstigen die Glucosebildung, Acetate und Chloralhydrat zerstören die Hefezellen, aber nicht das Ferment, Natriumsalicylat endlich hält den Zucker unverändert, indem es Pilze und Ferment zerstört.

Das *Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen* behandelt eine längere Arbeit von F. Soxhlet [2]) Der grosse Umfang derselben gestattet nur die Angabe der hauptsächlichsten Momente. Geprüft wurden in ihrem Verhalten zu Kupfer- und Quecksilberlösung: Traubenzucker, Milchzucker, Invertzucker, Lactose (Galactose) und Maltose. Es ergab sich, dass jede dieser Zuckerarten ein anderes Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösung besitzt. Das Reductionsverhältniss zwischen Zucker- und Kupferlösung ist ein variables, abhängig einerseits von der Concentration der auf einander einwirkenden Lösungen, andererseits von der Menge des in der Lösung befindlichen Kupfers; seltener wirkt einer dieser Factoren allein bestimmend ein. Das Reductionsverhältniss ergab sich bei Traubenzucker = 1 : 10,52—10,11 Kupfer, bei Invertzucker 1 : 10,12—9,70, Milchzucker 1 : 7,40, Lactose 1 : 9,8 bis 9,4, Lävulose 1 : 9,72—9,3, Maltose 1 : 6,09—6,41. Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erhöht das Reductionsvermögen. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung ohne Einfluss auf das Reductionsvermögen, bei starker Verdünnung erhöht er dasselbe in geringem Maasse. Zur Bestimmung des Zuckers mittelst Kupfer empfiehlt sich als allgemein anwendbare Methode das maassanalytische Verfahren, für welches eine zweckmässige Form angegeben wird. Ferner wurden die auf das Verhalten von Zuckerlösungen gegen alkalische Quecksilberlösungen basirten Methoden von Knapp und Sachsse eingehend geprüft, wobei sich der Nachtheil ergab, dass verschiedene Resultate ge-

1) Compt. rend. **91**, 993. 2) J. pr. Ch. [2] **21**, 227.

funden werden, je nachdem der Zusatz der Zuckerlösung auf einmal oder allmählich erfolgt. Der von Knapp für seine Lösung angegebene Wirkungswerth ist nach S. nicht correct. Die Verschiedenheit des Wirkungswerths, die beide Lösungen unter einander zeigen, scheint von dem Alkaligehalt abzuhängen. Eine kleine Tabelle enthält den Wirkungswerth der verschiedenen Zuckerarten auf die beiden Quecksilberlösungen und auf Fehling'sche Lösung bezogen. Wenn auch für die Mengenbestimmung des Zuckers die Fehling'sche Lösung den Vorzug verdient, so sind die Quecksilbermethoden doch namentlich dann von Wichtigkeit, wenn es sich um Feststellung der Identität einer Zuckerart handelt, oder wenn zwei Zuckerarten neben einander zu bestimmen sind.

Zur sichern Ausführung der Böttger'schen *Zuckerprobe* empfiehlt Wm. L. Dudley [1]) nachstehende Modification: Wismuthnitrat wird in möglichst wenig reiner Salpetersäure gelöst und ein gleiches Volum Essigsäure zugegeben, sodann auf das 8—10fache verdünnt und filtrirt. Zu der auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeit gibt man Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und ein bis zwei Tropfen der Wismuthlösung, worauf 20—30 Sekunden gekocht wird. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich der entstandene weissflockige Niederschlag grau bis schwarz; bei sehr kleinen Zuckermengen muss man 10—15 Minuten stehen lassen. Die Probe ist ebenso empfindlich als die Trommer-Fehling'sche, die Wismuthlösung hält sich unverändert.

Zur *Zuckerbestimmung mittelst Kupferlösung* veröffentlicht Battandier [2]) ein von Bary vorgeschlagenes Verfahren. Hiernach verwendet man ein Gemisch von 100 cc Fehling'scher Lösung, 250 cc Ammoniakflüssigkeit von 22° und bringt dieses durch Wasserzusatz auf 1 Liter. Von dieser sehr haltbaren Lösung entsprechen je 200 cc = 0,10 gr Glycose. Zur Ausführung einer Bestimmung bringt man 200 cc der blauen Lösung in einen Kolben, dessen doppeltdurchbohrter Stopfen zwei Glasröhren trägt, von denen die eine mit einer die zuckerhaltige Lösung (Harn) enthaltenden Bürette in Verbindung steht, die zweite aber der Luft und den Wasserdämpfen den Austritt gestattet. Nachdem durch Kochen die Luft ausgetrieben ist, lässt man die Zuckerlösung bis zur völligen Entfärbung tropfenweise einfliessen, welcher Punkt leicht festzustellen sein soll; eine Oxydation des gebildeten Oxyduls wird bei diesem Verfahren verhindert.

---

1) Amer. Ch. J. **2**, 47.

2) Aus Journ. Pharm. et Chim. [5] **1**, 212 in Arch. Pharm. [3] **17**, **61**; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, **500**.

Löst man den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin entstehenden gelben, krystallinischen Körper in KOH oder NaOH, so erhält man eine Flüssigkeit, die durch Glycose erst gelb, dann intensivblau gefärbt wird. Dies Verhalten soll sich zum Nachweis der Glycose eignen. D. Lindo [1]).

Die von Franchimont [2]) dargestellte *Octacetyldiglycose* erhielt auch A. Herzfeld [3]) durch Acetylirung nach dem Liebermann'schen Verfahren. Er findet aber den Schmp. bei 134° (uncorrect), während F. 100° angibt. Analog hat H. ferner dargestellt: Octacetylmilchzucker, $C^{12}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^8$, rechtwinklige Täfelchen, fast unlöslich in Aether, löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aethylacetat, Benzol und Eisessig, vom Schmp. 86° (uncorr.), Fehling'sche Lösung reducirend. Octacetylmaltose, $C^{12}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^8$, kleine dünne Säulchen vom Schmp. 152° (uncorr.) Octacetylsaccharose ist ein gelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz, das bei 78° (uncorr.) schmilzt; sie reducirt Kupferlösung nicht, wodurch die von Schützenberger behauptete Identität mit der Octacetyldiglycose widerlegt wird. Acetylerythro- und -achroodextrin, $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, schmelzen bei 180° (uncorr.), sind unlöslich in Wasser, verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in einem heissen Gemisch von Alkohol und Aethylacetat, aus welchem sie beim Erkalten ausfallen. Die Identität ihrer Eigenschaften erklärt sich leicht aus der Beobachtung von Musculus und Meyer, s. Dextrin. Ref.)

Eine frühere, in Deutschland nicht publicirte, Abhandlung von S. Zinno enthielt die Angabe, dass aus Glycerin durch Einwirkung von Kaliumpermanganat *Glycose* (109 %) gebildet werde, was von Z. und L. Valente [4]) jetzt als irrthümlich erkannt ist.

Zur Reindarstellung der *Lävulose* gibt man nach Ch. Girard [5]) zu einer Saccharoselösung ein wenig Salzsäure und erwärmt auf 60°; so bald die Lösung etwa 12 % Invertzucker enthält, wird auf —5° abgekühlt und gelöschter Kalk zugefügt. Die flüssige Kalkglycose wird durch wiederholtes Abpressen von der ungelösten Kalklävulose getrennt und diese durch Oxalsäure vom Kalk befreit. Die Lävuloselösung wird durch Ausfrieren von Wasser möglichst befreit und endlich im Vacuum zur Trockne gebracht. Die Einwirkung von organischen Säuren auf Lävulose gedenkt G. eingehender zu

---

1) Aus Chem. News **38**, 145 in Z. anal. Ch. **19**, 357.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 501.
3) Berl. Ber. **13**, 265.
4) Gaz. ch. it. **10**, 540.
5) Bull. soc. chim. **33**, 146, 154.

untersuchen. Jungfleisch und Lefranc [1]) haben aus Inulin reine krystallisirte Lävulose erhalten. S. Cotton [2]) hat in vier Fällen das Vorkommen von Lävulose im Harn constatirt; die Ablenkung betrug —1,25° bis —2°.

Kalklävulose, $C^6H^{12}O^6 \cdot Ca(OH)^2$, wird durch Schütteln von Kalkhydrat (12—15 gr) mit 6—8procentiger Invertzuckerlösung (½ Liter), Filtriren und Abkühlen auf 0° in farblosen Krystallen erhalten, die nach dem Trocknen weiss sind, sich bei 15° in 137 Thln. Wasser lösen und stark alkalisch reagiren. Das Verhalten ist dem der Kalkdextrose sehr ähnlich. Eug. Péligot [3]).

Ueber den *inactiven* und *Invert-Zucker* stellt U. Gayon [4]) seine Versuche zusammen und wahrt seine Prioritätsansprüche gegen P. Horsin-Dëon. Dieser [5]) antwortet darauf, indem er beweist [6]), dass er schon Anfang 1877 die wesentlichen Resultate bei der Acad. franç. niedergelegt habe. G.'s und H.-D.'s Resultate stimmen darin überein, dass die Bildung von Neutralzucker (inactiver Zucker) der des Invertzuckers vorausgeht; geht die Inversion in einer wenig feuchten Masse vor sich, so bleibt der Process bei der Bildung des Neutralzuckers stehen, ist viel Wasser anwesend, so bildet sich Invertzucker von normalem Drehungsvermögen.

Im *Zucker der Rosinen* fand Ch. Girard [7]) einen in Kupferlösung reducirenden, optisch inactiven Körper. Näheres ist nicht angegeben, doch dürfte das Vorstehende einiges Licht hierauf werfen, da in den Rosinen die Bedingungen zur Neutralzuckerbildung gegeben sind.

Die Bestimmung von krystallisirbarem Zucker neben Glycose und Dextrin führt H. Pellet [8]) aus, indem er den Krystallzucker durch Essigsäure invertirt, wobei Dextrin und ähnliche Körper nicht verändert werden.

Die von Malaguti geläugnete, von Lund für höhere Temperaturen, wenn auch in geringem Maasse, beobachtete Inversion des Zuckers durch Kohlensäure wird von E. O. von Lippmann [9]) bestätigt. Während Kohlendioxyd ohne Einwirkung auf trockenen Zucker ist, tritt in wässriger Lösung die Inversion ein, langsam

---

1) Bull. soc. chim. **34**, 675.
2) Bull. soc. chim. **33**, 546.
3) Compt. rend. **90**, 153.
4) Bull. soll. chim. **33**, 253; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 475.
5) Bull. soc. chim. **33**, 256; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 502.
6) Bull. soc. chim. **33**, 242.
7) Bull. soc. chim. **33**, 547.
8) Compt. rend. **91**, 308.
9) Aus Zeitschr. d. V. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **17**, 812 in C.Bl. 1880, 667; Berl. Ber. **13**, 1822.

bei normaler Temperatur und normalem Druck, sehr viel rascher bei Anwendung starken Drucks oder erhöhter Temperatur. Die Vortheile dieser Methode zur Bereitung reiner Lösungen von Invertzucker sind einleuchtend. Eine 100° polarisirende Zuckerlösung zeigte nach der Inversion die Drehung —44,19°, welche bei 87,8° verschwand und bei weiterem Erhitzen bis zu 44° hinaufging. Die specifische Drehung für eine Lösung der Concentration 17,21 schwankte von $[\alpha]_D$ — 27,9 bei 0° bis —2,0 bei 80°. Bezüglich der Zusammensetzung des Invertzuckers stimmt v. L. mit Dubrunfaut überein, der denselben als aus gleichen Theilen Glycose und Lävulose bestehend erkannte, entgegen der von Maumené vertretenen Ansicht.

Die specifische Drehung des *Rohrzuckers* in Aethylalkohol, Methylalkohol oder Aceton gelöst, ist grösser als die des in Wasser gelösten Zuckers; es findet sich somit hier ein ähnliches Verhalten, wie es Landolt für Campher, Nicotin u. s. w. in verschiedenen Lösungsmitteln constatirte. B. Tollens [1]).

Feststellung der Invertirungsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. F. Urech [2]). Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit scheint ein sehr grosser zu sein.

Ueber Versuche zur *Synthese der Saccharose* berichten A. Kolli und Vachović [3]). Indem sie die Saccharose als gemischten Aether einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Glycose auffassten, konnten sie ausser der gewöhnlichen Saccharose noch mehrere Isomere derselben erwarten, je nach der Stellung der bei der Wasserabgabe betheiligten Hydroxyle. Nach ihrem ersten Verfahren liessen sie auf gechlorte Tetracetylglycose die Natriumverbindung der entgegengesetzten Glycose einwirken, nach einem zweiten wurde rechtsdrehendes Glycosacetylchlorid mit Lävulose in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von $BaCO^3$ erhitzt. Es scheint aus der Inversionsfähigkeit der Producte auf eine stattgehabte Saccharosebildung geschlossen werden zu dürfen.

Zur Kenntniss des *Saccharins* [4]) macht E. Péligot [5]) einige weitere Mittheilungen. Dasselbe dreht 93°5′ nach rechts, ist nicht gährungsfähig und reducirt Kupferlösung weder für sich, noch auch nach langem Kochen mit verdünnter H^2SO^4. Concentrirte Schwefel-

1) Berl. Ber. **18**, 2297.
2) Berl. Ber. **18**, 1696.
3) Aus Z. rusk. chim. obsc. **12**, in C.Bl. 1880, 613; Berl. Ber. **18**, 2389; Bull. soc. chim. **34**, 326.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 502.
5) Compt. rend. **90**, 1141.

säure bildet eine Zuckerschwefelsäure, Kali- und Kalkhydrat bilden den zuckersauren Salzen analoge Verbindungen. $KMnO^4$ zerstört langsam unter Bildung von Wasser und CO^2, Salpetersäure wirkt nur sehr concentrirt unter Bildung von Oxalsäure. Die grosse Widerstandsfähigkeit gegen HNO^3 bietet ein bequemes Mittel, die Glucin- und Zuckersäure in den Mutterlaugen des Saccharins zu oxydiren und als Oxalsäure zu entfernen, ehe das Saccharin angegriffen wird. Die Darstellung des Saccharins gelingt weit leichter aus Kalklävulose als aus Invertzucker oder Stärkeglycose. Berthelot [1]) macht im Anschluss daran auf die bemerkenswerthe Aehnlichkeit im Verhalten des Saccharins und der Trehalose aufmerksam.

C. Scheibler [2]) berichtet über seine Untersuchungen des Péligot's Saccharins. Das Material stellt man nach ihm am besten aus Lävulose (aus Inulin gewonnen), aus dem flüssigen Theile alten Honigs, oder am billigsten, aus festem Stärkezucker dar. Je 1 Kilo desselben wird in 7—8 Liter Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und frisch gelöschter Kalk in geringem Ueberschuss zugegeben. Der Kalküberschuss wird durch CO^2, der gebundene Kalk durch die berechnete Menge Oxalsäure ausgefällt, zur Krystallisation abgedampft, abgepresst und umkrystallisirt. Die Eigenschaften des Saccharins kann Sch. nach P.'s Angaben bestätigen, doch fand er den Schmp. bei 160—161°. Dagegen stimmt Sch. in Bezug auf den chemischen Charakter des Saccharins nicht mit dessen Entdecker überein; nach Sch. besitzt das Saccharin die Formel $C^6H^{10}O^5$ und ist das Anhydrid einer Säure $C^6H^{12}O^6$, der »Saccharinsäure« Scheibler's. Das Anhydrid vermag beim Kochen die Kohlensäure des Calciumcarbonats auszutreiben unter Bildung von saccharinsaurem Calcium; in freiem Zustande ist die Säure nicht darstellbar, sondern zerfällt, wie die Kohlensäure, sofort in Anhydrid und Wasser. Die saccharinsauren Salze sind sehr löslich; das Ca-, Ba- und Na-Salz amorph, das K- und NH^4-Salz krystallisiren in schönen, luftbeständigen Krystallen. Während das Saccharin rechts dreht, drehen seine Salze sämmtlich nach links, das Natriumsalz $[\alpha]_D = -17{,}2$, das Calciumsalz $[\alpha]_D = -5{,}7$. Sch. gibt dem Saccharin als wahrscheinliche Formel $CH^2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO$, wobei CH und CO durch O verbunden sind,

wonach es zu den Lactonen gehört; die Reduction mit HJ lässt das zugehörige Lacton (Saccharon) oder auch normale Capronsäure

1) Bull. soc. chim. 34, 82.

2) Berl. Ber. 18, 2212.

erwarten, worüber jedoch die Versuche noch keine bestimmte Antwort ergeben haben.

Das Vorkommen von Saccharin im osmosirten Zucker weist Edmund O. v. Lippmann [1]) nach. Die Bildung erklärt sich ohne Weiteres durch die Einwirkung des Kalks auf den Invertzucker der Säfte, eine Reaction, die ja Péligot [2]) das Saccharin lieferte; $[\alpha]_D$ wurde ebenfalls $= + 93,5$ gefunden.

F. Sestini [3]) berichtet über die Umwandlung in *Ulminkörper*, welche der *Rohrzucker* unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure erleidet. Er beschreibt einen als *Sacchulmin* bezeichneten Körper und eine *Sacchulminsäure*, $C^{11}H^{10}O^4$, und stellt folgende Bildungsgleichung für letztere auf: $2C^6H^{12}O^6 = C^{11}H^{10}O^4 + 6H^2O + CH^2O^2$. Ein Silbersalz der Säure hat die Formel $C^{44}H^{39}AgO^{16}$, ein anderes $C^{11}H^9AgO^4$, ein Bariumsalz ist $(C^{11}H^9O^4)^2Ba + H^2O$. In einer späteren Mittheilung [4]) wird noch eine *sacchulmige Säure* beschrieben und dem *Sacchulmin* die Formel $C^{44}H^{38}O^{15}$ gegeben.

Bei der Darstellung von *Sorbin* nach der Vorschrift von Pelouze erhielt Camille Vincent [5]) zweimal statt des erwarteten Sorbins Sorbit, was die Angaben mehrerer Chemiker über die Unsicherheit des Pelouze'schen Verfahrens bezüglich der Ausbeute an Sorbin erklärt. Der Sorbit verhält sich analog dem Mannit und Dulcit; die Behandlung mit überschüssiger Oxalsäure in der Wärme lieferte, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure, ein Formin des Sorbits, eine farb- und geruchlose Masse, die beim Erhitzen mit Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure (von 65 %) zerfällt.

Auf eine eigenthümliche Eigenschaft des *Milchzuckers* macht M. Schmöger [6]) aufmerksam. Durch Eindampfen einer heiss bereiteten Milchzuckerlösung auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100° erhielt er einen Zucker, dessen Lösung nicht nur keine Birotation zeigte, sondern der sehr kleine Drehungswinkel α der Lösung nahm zu, bis er nach mehreren Stunden constant wurde. Das Verhältniss der »Halbrotation«, wie Schm. die zuerst auftretende schwache Drehung bezeichnet, zu der stärkeren, constanten Drehung war gleich dem constanten Drehung zur Birotation, wie 5 : 8. Es liegt die Annahme nahe, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers die Ursache der Halb- und Birotation ist, dass

1) Berl. Ber. **18**, 1826.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 502.
3) Gaz. ch. it. **10**, 121; 240; Berl. Ber. **18**, 1877.
4) Gaz. ch. it. **10**, 355; Berl. Ber. **18**, 2000.
5) Bull. soc. chim. **34**, 218.
6) Berl. Ber. **18**, 1915.

dem wasserhaltigen krystallisirten Milchzucker die doppelte Drehung, dem wasserfreien die Halbrotation zukommt, und dass in den längere Zeit gestandenen oder heiss bereiteten Lösungen ein zweites Hydrat, vielleicht $(C^{12}H^{22}O^{11})^2 + H^2O$, von constanter Drehung sich findet. Doch sprechen verschiedene Gründe gegen diese Annahme. Die Identität des in einer, Halbrotation zeigenden Lösung nach dem Constantwerden der Rotation enthaltenen Zuckers mit normalem Milchzucker in heiss bereiteten Lösungen wurde durch besondere Versuche constatirt [1]). Hiezu bemerkt E. O. Erdmann [2]), dass er die gleiche Erscheinung schon 1856 beobachtet habe. Nach ihm kann Milchzucker wasserfrei in drei verschiedenen Modificationen bestehen, von denen zwei feste, krystallinische Form haben, die dritte aber nur flüssig (amorph) erhalten werden kann. Durch rasches Einkochen einer Milchzuckerlösung in einem Metallgefässe erhält man einen wasserfrei krystallisirten Milchzucker, der sich von demjenigen, der durch Trocknen des gewöhnlichen Milchzuckers bei 130° erhalten wird, wesentlich unterscheidet 1) durch das auch von Schm. beobachtete eigenthümliche Drehungsvermögen, 2) durch doppelt grössere Löslichkeit in Wasser, 3) durch die thermischen Vorgänge beim Lösen in Wasser, indem er sich unter Temperaturerniedrigung löst, und 4) durch die Krystallform [3]). Die dritte Modification, der amorphe wasserfreie Milchzucker ist nur in gelöstem Zustande beständig, fortgesetzte Wasserentziehung oder Abkühlung der Lösung führt in die eine oder andere krystallisirte Modification über. E. sieht das Wesen dieser Modificationen in Verschiedenheiten der intramolekularen Bewegungen.

M. Schmöger [4]) hat ferner in einer grossen Reihe von Versuchen das Drehungsvermögen des Milchzuckers bestimmt und für dasselbe im Mittel bei 20° $[\alpha]_D = 52,53°$ gefunden; die Birotation verhält sich nach ihm zur constanten wie 7,8; 7,9; 8,0 : 5, wie auch Dubrunfaut angibt. Auf die zahlreichen Einzelheiten der Abh. sei verwiesen.

Das specifische Drehungsvermögen der *Lactose* hat E. Meissl [5]) (nach der allgemeinen Formel $[\alpha]_D = 83,883 - 0,0785\,P - 0,209\,t$) für wasserfreie Lactose (P = 100) bei 17,5° = + 88,08 gefunden. Dieser Werth nähert sich dem von Pasteur gefundenen bedeutend mehr, als dem von Fudakowsky angegebenen. Die auch von M.

1) Berl. Ber. **13**, 2130.
2) Berl. Ber. **13**, 2180, vgl. a. 2130.
3) Hierfür wird kein Beleg angegeben. Ref.
4) Berl. Ber. **13**, 1922.
5) J. pr. Ch. [2] **22**, 97.

beobachtete Birotation nimmt anfangs rasch ab, um bei gewöhnlicher Temperatur nach 7—8 Stunden, beim Erhitzen sofort constant zu werden. — Ueber die zur Berechnung der Gewichtsprocente Lactose in einer α^0 drehenden Lösung dienenden Formeln vgl. die Abhandl.

Nach Heinrich Kiliani [1]) ist der beim Kochen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Zucker, die »*Arabinose*« Scheibler's, mit Lactose völlig identisch, wodurch eine besondere Benennung desselben überflüssig wird.

Triticin gehört nach A. W. von Reidemeister [2]) in die Saccharosegruppe und ist dieser isomer, während das sehr ähnliche Lävulin und Sinistrin in die Dextringruppe zu stellen sind. Das Triticin ist der zersetzbarste dieser Körper und wird schon beim Kochen mit Wasser zum Theil in Fruchtzucker übergeführt, Lävulin und Sinistrin nicht einmal beim Erhitzen im Rohre mit Wasser auf 100°. Triticin und Sinistrin sind nicht optisch inactiv zu erhalten, so dass die Linksdrehung, welche beide zeigen, denselben eigenthümlich zu sein scheint.

Auf J. Seegens [3]) Abhandlung über die Umwandlung von *Glycogen* durch Speichel und Pankreasferment antworten Musculus und von Mering [4]). Hiernach ist S.'s »Fermentzucker« nichts anderes als ein Gemenge von Dextrin und Maltose. Ebenso soll S.'s Behauptung, dass der Zucker der todten Leber Traubenzucker sei, auf Irrthum beruhen. Ferner wird S.'s Behauptung, das nach Abschluss der Fermentation zurückbleibende Dextrin besitze keine reducirenden Eigenschaften, widerlegt und endlich wahren Verff. ihre Priorität bezüglich der Entdeckung, dass Amylum- und Fibrin-Glycogen identisch sind.

In lebenden Infusorien wies A. Certes [5]) durch Jodlösung Glycogen nach, das im Organismus nicht gleichmässig vertheilt ist und kurze Zeit nach dem Tode verschwindet.

»*Chlorirte*« *Baumwolle* wird von Pavesi [6]) als Antisepticum empfohlen. Zu ihrer Bereitung hängt man in einem geräumigen Glasgefässe über einer Mischung von concentrirter Chlorkalklösung und saurem schwefelsaurem Kalium trockene oder noch besser mit Glycerin befeuchtete Baumwolle auf und lässt das Ganze wohl verschlossen 24 Stunden stehen.

---

1) Berl. Ber. **13**, 2304.
2) Inaug.Diss. Dorpat 1880; Pharm. Z. Russl. **19**, 658.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 509.
4) Z. phys. Ch. **4**, 93.
5) Compt. rend. **90**, 77.
6) Pharm. Z. Russl. **19**, 564.

Als wesentliche Verbesserung bei der Fabrikation von *Schiesswolle* wird angegeben, dass die Wolle nach der Einwirkung der Säure nur durch Ausdrücken oberflächlich von dem Säuregemisch zu befreien ist, worauf sie einige Tage der freien Luft ausgesetzt und dann erst völlig entsäuert und ausgewaschen wird. (R. Böttger[1].)

Ueber die Bildungswärme der Schiessbaumwolle: Sarrau und Vieille[2]. Die Verbrennungswärme wird zu 1070 Cal. für 1 Kilo, die Bildungswärme zu 542 Cal. für 1 Kilo angegeben.

Ueber die Zusammensetzung des *Pyroxylins* hat Josef Maria Eder[3]) umfassende Untersuchungen angestellt, aus denen gefolgert wird, dass als allgemeine Formel der Pyroxyline $C^{12}H^{20-n}O^{10-n}(ONO^2)^n$ aufzustellen ist. Die Pyroxyline erscheinen hiernach nicht als Nitroderivate, sondern als Nitrate der Cellulose. Dargestellt wurden fünf verschiedene Salpetersäureäther der Cellulose. Cellulosehexanitrat, $C^{12}H^{14}O^4(NO^3)^6$, eigentliche Schiessbaumwolle. Sie wird erhalten durch Eintragen von getrockneter Baumwolle in ein auf 10° abgekühltes Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1,5). Nach 24stündigem Einwirken der Säuren wird die Wolle ausgedrückt, in viel kaltem und endlich in heissem Wasser gewaschen. Kleine Mengen der niederern Salpeteräther werden durch Behandeln mit Aetheralkohol entfernt. Das so erhaltene Hexanitrat ist durch seine leichte Entzündlichkeit und Explosivität ausgezeichnet; es ist unlöslich in Aether, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol und Essigäther, schwer löslich in Aceton, mit welchem es zu einer Gallerte aufquillt. Die Entzündungstemperatur liegt bei 160—170°. — Cellulosepentanitrat, $C^{12}H^{15}O^5(NO^3)^5$. Sehr rein wird es erhalten durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällen der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Lösen in Aetheralkohol und Ausfällen durch Wasser. Das Pentanitrat ist in reinem Aether oder Alkohol unlöslich, leicht löslich in Essigäther, ebenso in Aetheralkohol. Letztere Lösung gibt beim Verdunsten auf einer Glasplatte eine Collodiumhaut. Das durch Eintragen von Baumwolle in Säuregemische resultirende Präparat zeigt die meiste Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit dem Pentanitrat. — Cellulosetetranitrat und -Trinitrat bilden sich bei der Darstellung der Collodiumwolle nebeneinander, wenn die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren; ihre Trennung

1) Arch. Pharm. [3] **17**, 362.
2) Bull. soc. chim. **33**, 581.
3) Berl. Ber. **13**, 169; Wien. Ber. II, **79**, 537.

gelingt nicht vollständig. Sie unterscheiden sich namentlich dadurch von einander, dass das Tetranitrat in reinem Alkohol und reinem Aether auch in der Wärme unlöslich ist, während das Trinitrat von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmählig aufgelöst wird. — Cellulosedinitrat, $C^{12}H^{18}O^{8}(NO^{3})^{2}$, entsteht immer als letztes Produkt der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die andern Cellulosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt. Es ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver, schwer entzündlich und bei 175° verpuffend. In Alkohol, Eisessig, Aetheralkohl (3 Th. Aether, 1 Th. Alkohol von 95°), Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht löslich, sehr schwer in reinem Aether. Die Lösung in Aetheralkohol gibt, auf einer Glasplatte eingetrocknet, eine charakteristische opake, milchig trübe, mürbe Collodiumhaut; schon kleine Mengen Dinitrat können gutem Collodium dieselbe schlechte Eigenschaft mittheilen. Es scheinen auch Verbindungen des Dinitrats mit Alkalien zu existiren, die in Wasser löslich sind und durch Säuren unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden. Ein Mononitrat konnte nicht erhalten werden. — Für die Penta- bis Dinitrate schlägt E. den Namen Collodionpyroxyline vor, während das Hexanitrat als Schiessbaumwolle in strengerem Sinne zu bezeichnen ist. Als wichtige Consequenz der Existenz eines Penta- und Trinitrats ergibt sich die Verdoppelung der Celluloseformel auf $C^{12}H^{20}O^{10}$.

Die Darstellung *löslicher Stärke* mittelst Glycerin hat Karl Zulkowski schon früher [1]) beschrieben; derselbe hat seither neue Beobachtungen hierüber gemacht, die mitgetheilt werden [2]). 60 gr. Kartoffelstärke werden mit 1 Kilo Glycerin bis zur Lösung und schliesslich eine halbe Stunde auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen bis auf 120° giesst man die Flüssigkeit in dünnem Strahle in die zwei- bis dreifache Menge starken Weingeists. Nach dem Dekantiren und Waschen mit Weingeist wird der Niederschlag in warmem Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Das Präparat zeigt folgende Eigenschaften: 1) Es löst sich in Wasser und selbst in verdünntem Weingeist sehr leicht auf. Diese Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten, spröden, glasartigen Rückstand, welcher in Wasser

1) Wien. Ber. 1875, 72. 2) Berl. Ber. 13, 1395.

unlöslich ist. 2) Concentrirte, wässerige Lösungen desselben gestehen nach einiger Zeit zu einer trüben Gallerte (Kleister); offenbar unter Rückbildung von unlöslicher Stärke. 3) Beim Trocknen schrumpft es zu harten, warzigen, kreideweissen Körnern zusammen und büsst hierbei seine Löslichkeit ein. 4) Die wässrige Lösung wird mit Jod prachtvoll blau gefärbt. 5) Kalk- und Barytwasser fällen diese Stärke aus der wässrigen Lösung. 6) Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. Das Präparat scheint identisch mit Maschka's löslicher Stärke zu sein. In verschlossenen Gefässen lässt sich das Präparat beliebig lange aufbewahren; es ist für jodometrische Arbeiten ein sehr geeignetes Material.

Den Verlauf des Verzuckerungsprocesses bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf *Stärkemehl* hat Felix Allihn [1]) durch eine grosse Anzahl vielfach modificirter Versuche studirt. Die Einzelheiten derselben, sowie die daraus berechneten Tabellen sind in der Abhandlung nachzusehen. In Kürze fasst der Verf. die Ergebnisse seiner Versuche in Nachfolgendem zusammen: 1) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht im Allmeinen um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist. 2) Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 % der Einwirkungsdauer proportional. 3) In den spätern Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreicht wird. 4) Die Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Die von Brücke als »*Erythrodextrine*« bezeichneten Dextrine, welche sich mit Jod roth färben, bestehen, wie F. Musculus und Arthur Meyer [2]) nachweisen, aus Gemischen von löslicher Stärke [3]) und reinen Dextrinen, welch' letztere sich durch Jod nur mehr oder weniger intensiv gelbbraun färben. Die Rothfärbung rührt von dem geringen Gehalte (etwa ein halbes Procent) an löslicher Stärke her; dass auch beim Concentriren keine Blaufärbung eintritt, beruht auf der trennenden Wirkung der Dextrintheilchen, die eine dichtere Zusammenlagerung der löslichen Stärke verhindern.

---

1) J. pr. Ch. [2] 22, 46.
2) Z. phys. Ch. 4, 451.
3) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 506.

Die Unterscheidung in Erythrodextrin und Achroodextrin ist hiermit hinfällig geworden.

A. Levallois [1]) fand in *Soja hispida* 9—11 % eines in Alkohol löslichen Körpers, der Fehling'sche Lösung für sich nicht reducirt, wohl aber nach dem Kochen mit Schwefelsäure-haltigem Wasser, überhaupt sich durch die Schnelligkeit auszeichnet, mit welcher er in Glycose übergeht. Er ist stark rechtsdrehend, in seinem optischen Verhalten dem Dextrin ähnlich, aber doch verschieden von ihm. Näheres soll folgen.

Das spec. Gew. des *Inulins* fand Heinrich Kiliani [2]) = 1,3491 bei 4°, niederer als andere Forscher (1,462—1,470). Die auch von ihm beobachtete hornartige Modification erklärt er durch einen Wassergehalt des Inulins. Die spec. Drehung fand er $[\alpha]_D$ = 36°40′, 37°9′ und 34°6′, aus zahlreichen Analysen berechnet sich die Formel $C^{36}H^{62}O^{31}$. Die Ueberführung in Lävulose gelang leicht durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefässe auf 100°. Die Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glycol- und vielleicht auch Glyoxylsäure. Dextrose lieferte ihm unter den gleichen Bedingungen Ameisensäure, Oxalsäure und Zuckersäure, während Wein-, Trauben- und Glycolsäure nicht nachzuweisen waren. Die Einwirkung von Brom auf Inulin, bezw. Lävulose und nachherige Behandlung mit Silberoxyd lieferte Glycolsäure. wie sie Hlasiwetz und Habermann bei der Einwirkung von Chlor und Ag^2O auf Lävulose erhielten. Das Brom ist bei diesem Vorgang nur in soweit nothwendig, als durch die in Folge von Inulinzersetzung entstehende Bromwasserstoffsäure die Bildung von Lävulose bewirkt wird; fertig gebildete Lävulose reagirt aber, wie der Versuch bestätigte, beim Erwärmen mit Silberoxyd allein, unter Bildung von Glycolsäure. Anders verlief die Reaction mit Dextrose. Es wurde hier Gluconsäure erhalten und zwar schon als Produkt der Einwirkung des Broms auf den Zucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O + Br^2 = C^6H^{12}O^7 + 2HBr$, ohne Beihülfe des Ag^2O; bei Anwendung gleicher Theile von Dextrose und Brom verläuft die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die direkte Einwirkung von Silberoxyd auf Dextrose liefert dagegen ebenfalls Glycolsäure, die vielleicht durch Oxydation erst gebildeter Gluconsäure entstanden ist. Auf Grund dieser und einiger weiterer Versuche glaubt K., das Inulin als Anhydrid der Lävulose auffassen zu können, wodurch die Umwandlung desselben in letztere durch Erhitzen mit

1) Compt. rend. **90**, 1293. 2) Ann. Ch. **205**, 145.

Wasser erklärt wird. Der leichte Zerfall des Kohlenstoffcomplexes in der Lävulose macht wahrscheinlich, dass dieselbe ein Keton, die Dextrose aber ein Aldehyd des Mannits ist.

Die Einwirkung von Barythydrat auf *Legumin* lieferte A. Bleunard [1]) bei 150° im geschlossenen Gefässe: Ammoniak 4,5 %, Kohlensäure 3,1 %, Oxalsäure 4,38 %, Essigsäure 2,8 %; ferner das angewandte Gewicht des Legumins an einem Gemenge bestehend aus Tyrosin 3 %, $C^{10}H^{20}N^2O^4$ und Amidovaleriansäure 31 %, $C^9H^{18}N^2O^4$ 15 %, $C^7H^{14}N^2O^4$ und Alanin ($C^3H^7NO^2$) 51 %. Die Zersetzung verläuft also im Ganzen ähnlich wie mit Albumin, doch tritt das Glucoproteïn $C^{19}H^{18}N^2O^4$, das beim Albumin vorwiegt, hier gegen die andern sehr zurück.

Eine vergleichende Untersuchung von zehn indischen Handelssorten des *arabischen Gummis* gibt Emil Masing [2]) als Fortsetzung einer früheren Arbeit [3]) über die wichtigsten Handelssorten des arabischen Gummi's. Ausser Feuchtigkeit, Löslichkeit, Aschengehalt und dessen Alkalität wurde auch das Verhalten gegen einige Reagentien festgestellt, nämlich gegen kieselsaures Kalium, zinnsaures Kalium, neutrales Bleiacetat, basisches Bleiacetat, neutrales Kupferacetat und Eisenchlorid.

Emil Masing [4]) hat ferner auch die wichtigsten Handelssorten des Traganth und seiner Surrogate in Untersuchung genommen und 24 Sorten verschiedener Herkunft beschrieben. Als wichtigstes Merkmal für die Qualität wurde das Quellungs- und Lösungsvermögen angesehen, ausserdem aber noch Feuchtigkeit, Asche und Alkalität der Asche bestimmt. Ueber das sog. *Hogg-Gummi* werden von verschiedenen Autoren sehr abweichende Angaben gemacht [5]).

Eine neue Reaction auf Gummi neben andern Kohlehydraten empfiehlt C. Reiche [6]). Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der Kohlehydrate mit Phenolen bei Gegenwart von Säuren farbige Verbindungen zu geben. Kocht man Gummi und Orcin mit concentrirter Salzsäure, so tritt eine rothe, später violette Färbung auf und endlich scheidet sich ein blauer Farbstoff aus. Auf Zusatz von Weingeist entsteht eine grünlichblaue Lösung, die durch Alkalien violett mit grüner Fluorescenz gefärbt wird. Aehnlich verhalten sich Kirschgummi und Bassorin, wogegen Dextrin, Stärke, Cellulose, Zucker eine röthlichgelbe Lösung mit grünlicher Fluorescenz geben.

1) Compt. rend. **90**, 1080; Ann. chim. phys. [5] **19**, 574.
2) Arch. Pharm. [3] **17**, 34.
3) Arch. Pharm. [3] **15**, 216.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 41.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 235.
6) Z. anal. Ch. **19**, 357; Ch. Z. **4**, 191.

Die als Ta-ô, Agar-Agar oder Isinglass aus China exportirte, von Payen *Gelose* genannte Substanz, welche in dem chinesischen Moose enthalten ist, hat H. Morin [1]) untersucht. Die wässrige Lösung der Gelose dreht nach links (1proc. Lösung in schwach angesäuertem Wasser im Rohr von 0,2 m dreht —4° 15′). Beim Kochen mit einprocentiger H^2SO^4 geht die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung bis + 4°10′ über. Die rechtsdrehende Substanz reducirt beim Erwärmen alkalische Kupferlösung, Quecksilber- und Goldchlorid. Der Aschengehalt der Gelose beträgt 3,88 %, der Feuchtigkeitsgehalt 22,85 %. Mässig starke Salpetersäure liefert Schleimsäure und Oxalsäure. — Porumbaru [2]) findet für die Gelose die Formel $C^6H^{10}O^5$. Durch anhaltende Einwirkung von kochendem Wasser erhielt er eine Kupferlösung reducirende, beim Erkalten nicht mehr gelatinirende Flüssigkeit. Erhitzen der Gelose im geschlossenen Rohre auf 150—160° liefert eine unlösliche Ulminsubstanz und einen nicht gährungsfähigen, linksdrehenden, reducirenden, stark hygroskopischen Zucker $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Verdünnte Schwefelsäure von 1 % Gehalt gibt neben Ulminkörpern eine reducirende, nicht gährungsfähige, in langen Nadeln krystallisirende und in Alkohol lösliche Substanz von der Formel der Gelose. P. hat seine Arbeit noch nicht abgeschlossen; seine Resultate differiren in Manchem mit denen M.'s.

ALKALOÏDE.

ALLGEMEINES.

Zur *Bestimmung der Alkaloïde* mittelst Kaliumquecksilberjodid: Albert B. Prescott [3]). Besprochen werden Strychnin, Morphin, Atropin, Chinin und Berberin. Hauptsächlich kritische Uebersicht früherer Arbeiten über diesen Gegenstand.

Die zur *Prüfung auf Alkaloïde* und Glycoside [4]) dienende Chlorzinklösung bereitet A. Jorissen [5]) folgendermassen: 1 gr reines, geschmolzenes Chlorzink wird in einer Mischung von 30 cc concentrirter Salzsäure und 30 cc Wasser gelöst. Das Chlorzink muss jedenfalls frei von Salpetersäure oder salpetriger Säure sein; zur

1) Compt. rend. **90**, 924.
2) Compt. rend. **90**, 1081.
3) Amer. Ch. J. **2**, 294.
4) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 529.
5) Ch. Z. 1880, 23; Z. anal. Ch. **19**, 357.

Ausführung der Reaction werden 2—3 Tropfen der Chlorzinklösung zu dem trocknen Alkaloïde oder einem seiner Salze gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt.

F. Selmi [1]) macht eingehendere Mittheilung über die *bei Fäulniss von Eieralbumin auftretenden alkaloïdartigen Körper*. Es werden die Darstellungsmethoden, die Reactionen und Krystallformen formen beschrieben. Die Wirkung ist in hohem Grade giftig, ähnlich wie die des Curare. Je nach dem Verlauf der Fäulniss sind die Produkte verschieden. Durch Behandlung mit kaustischen Alkalien entsteht Ammoniak und eine Substanz von intensivem Coniingeruch. Energische Oxydation bildet flüchtige Fettsäuren.

Die *Ptomaïne* (Leichenalkaloïde) und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie. Th. Husemann [2]).

In einer eitrig-blutigen Flüssigkeit, durch Zerstörung eines Fötus im Mutterleibe entstanden, glaubt P. Spica [3]) durch successive Behandlung mit Benzol, Chloroform und Amylalkohol nicht weniger als vier alkaloïdartige Körper nachgewiesen zu haben. Dieselben gaben mehr oder minder die allgemeinen Reactionen der Alkaloïde, während prägnante specielle Reactionen kaum gefunden wurden. Bei drei derselben ist auch die physiologische Wirkung unbedeutend, während das vierte ein starkes, dem Curare ähnlich wirkendes Gift ist. Für dieses ist aber kein chemischer Nachweis gefunden, da die bei Zusatz von H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ entstehende gelbrothe Färbung, die nach 2 Stunden gelbgrün und nach 2 Tagen smaragdgrün wird, also einfache Reduktion der Chromlösung, wohl nicht beweisend ist. (Die Leichengifte drohen den sichern Nachweis mancher Pflanzenalkaloïde in Leichen geradezu unmöglich zu machen. Ref.)

Die Anwendung des Amylalkohols bei *Ausmittelung von Alkaloïden* und speciell Morphin nach dem Stas'schen Verfahren hat nach G. Bergeron und L. L'Hote [4]) ihre sehr bedenkliche Seite. Die Verff. zeigen nämlich durch Experimente an kleinen Thieren, dass Wasser, welches mit Amylalkohol durchschüttelt wurde, narkotische Wirkung, sehr ähnlich der des Morphins hat. Wenige Tropfen genügen um bei einem Frosche, wenige cc um bei einem Kaninchen nach subcutaner Injection wahre Narkose hervorzurufen.

---

1) Accad. Lincei [3] **4**; Berl. Ber. **13**, 206. (Ref.)

2) Arch. Pharm. [3] **16**, 169; **17**, 327; vgl. Jahresber. f. r. Ch. **1878**, 510; 1879, 581.

3) Gazz. ch. it. **10**, 492.

4) Compt. rend. **91**, 390.

Es wird die Frage aufgeworfen, ob nicht Selmi's Ptomaïne zum Theil einem Gehalt an Amylalkohol ihre Wirkungen verdanken.

OPIUMALKALOÏDE.

Die *Opiumprüfung* und die Untersuchung der officinellen Opiumtinctur auf ihren Morphingehalt bespricht E. Mylius [1]) wiederholt [2]). Er kommt zu dem Schlusse, dass trotz Anwendung der von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Correctionen, bei dem verschiedenen Verhalten der wässrigen und der weingeistigen Opiumauszüge eine Uebereinstimmung bei der Untersuchung von Opium und Opiumtinctur nicht zu erzielen sei. Er empfiehlt daher, die Prüfung der letzteren in der Weise ausführen zu lassen, dass ein bestimmter Gehalt an Morphin, nach der Methode von Prollius (häufiger als Flückiger'sche bezeichnet) zu ermitteln, nachgewiesen werden muss. Dadurch stellt man sich unabhängig von Correctionen. Für die Prüfung des käuflichen Opiums ist die Methode von Pr. ebenfalls mit Vortheil anwendbar.

Zur Prüfung des Opiums empfiehlt Flückiger [3]) folgendes Verfahren: 8 gr Opiumpulver werden mit 80 gr Wasser einen halben Tag macerirt und dann auf ein Faltenfilter von 125 mm Durchmesser gebracht. 4,8—5,2 gr Opiumbestandtheile sind als gelöst zu betrachten, so dass $\frac{80}{2} + 2{,}5 = 42{,}5$ gr des Filtrats das Lösliche aus 3 gr Opium enthalten. Man gibt diese 42,5 gr Opiumauszug in ein tarirtes Kölbchen von 100 cc Inhalt und wägt 12 gr Weingeist vom spec. Gew. 0,815, 10 gr Aether (d. h. $^1/_3$ Vol. Weingeist und $^1/_3$ Vol. Aether) und endlich 1,5 gr Ammoniak vom spec. Gew. 0,960 hinzu. Nach dem Durchschütteln bildet sich über der Lösung eine farblose Aetherschicht. Nach 24 Stunden wird durch ein doppeltes Sternfilter von 10 cm Durchmesser filtrirt, die Morphiumkrystalle mit Aetherweingeist gewaschen und nach oberflächlichem Abtrocknen an der Luft von dem Filter in das tarirte Gläschen gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen. Officinelles Opiumpulver soll 0,400—0,480 gr oder 10—12 % Morphin geben. Zur Sicherheit versetzt man das Filtrat noch mit $^1/_2$ cc Ammoniak und lässt einen Tag stehen, um zu constatiren, dass kein Morphin mehr ausfällt. Das ausgeschiedene Morphium wird nach den in

1) Arch. Pharm. [3] 16, 27.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 529.
3) Z. anal. Ch. 19, 118.

der Abhandlung angegebenen Methoden auf Reinheit geprüft. Entsprechend behandelt man die Opiumtincturen, nur verwendet man, bei der officinellen Stärke von 1 Opium auf 10 Tinctur, 40 gr Tinctur = 4 gr Opium.

Ueber die *Löslichkeit des Morphins* in Chloroform: Van der Burg [1]). Bereits erwähnt [2]).

Verfahren zur raschen *Bestimmung des Morphins* im Opium. (A. Petit [3]).)

Die Bestimmung des Morphins durch Ermittlung des aus Jodsäure ausgeschiedenen Jods wurde schon oft vergeblich versucht, so auch von E. Holdermann [4]). Dagegen glaubt derselbe, dass sich auf Oxydation des Morphins mittelst Kaliumbichromat und Salzsäure und Bestimmung des überschüssigen Bichromats eine Methode gründen lasse. Nach vorläufigen Versuchen nehmen auf je 2 Mol. Morphin 19 At. Sauerstoff an der Reaction Theil.

Morphinchlorhydrat gibt nicht erst bei 130°, wie meist angegeben wird, sondern schon bei 100° sein Krystallwasser ab. Das reine Präparat erträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 130°, unreines bräunt sich hierbei, so dass damit ein Kriterium der Reinheit gegeben ist. Auch das Morphin selbst verliert schon bei 100°, nicht erst bei 120°, sein Krystallwasser. Hermann Tausch [5]). — Beim Auflösen von Morphinchlorhydrat in warmem Aethyl- oder Methylalkohol erhält man wasserfreies Morphinchlorhydrat, $C^{17}H^{19}NO^{3} \cdot HCl$ in körnigen Krystallwürfeln oder in kurzen, vierseitigen, rhombischen Prismen, löslich in 51 Thln. Methylalkohol bei 15°. (O. Hesse [6])).

Ueber *Derivate des Morphins* handelt eine grössere Arbeit von Karl Polstorff [7]). Einwirkung von Kaliumferricyanid liefert bei Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln in nahezu theoretischer Menge *Oxydimorphin,* $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6} = 2(C^{17}H^{18}NO^{3})$. Es bildet ein farbloses, schweres Krystallmehl, das aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen Tafeln besteht und in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich ist. Durch Auflösen in heissem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhält man das Sulfat $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6} \cdot SO^{4}H^{2} + 8H^{2}O$ in kleinen Nadeln. Entsprechend liefert Auflösen in Salzsäure das Oxydimorphinchlorid, $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6} \cdot 2HCl + ?H^{2}O$,

1) Z. anal. Ch. **19**, 222.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 529.
3) Pharm. Z. Russl. **19**, 10; vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 529.
4) Ch. Z. 1880, 501.
5) Wien. Anz. 1880, 21.
6) Ann. Ch. **202**, 151.
7) Arch. Pharm. [3] **17**, 401; Berl. Ber. **13**, 86, 88, 91, 92, 93, 96, 98.

als glänzend weisses, undeutlich krystallinisches Pulver. Wie direkte Vergleichung zeigte, ist das Oxydimorphin identisch mit Schützenberger's *Oxymorphin*, erhalten durch Einwirkung von Silbernitrit auf chlorwasserstoffsaures Morphin. Sch. hatte für sein Oxymorphin die Formel $C^{17}H^{19}NO^{4}$ aufgestellt, P. weist aber nach, dass auch der nach Sch.'s Vorschrift dargesetellten Verbindung die Formel seines Oxydimorphins zukommt. In analoger Weise wie Kaliumferricyanid wirken andere Oxydationsmittel, so Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und atmosphärischer Sauerstoff bei längerer Einwirkung auf ammoniakalische Morphinlösung. Durch Anlagerung von Methyljodid an Oxydimorphin entsteht eine Ammoniumbase, die mit Leichtigkeit basische Salze gibt. Die Darstellung dieser Base gelingt auf direktem Wege, indem man eine alkoholische ammoniakalische Lösung des Oxydimorphins im Rohre mit einem Ueberschuss von Methyljodid auf 100—110° erhitzt. Aus der auf 40° abgekühlten Lösung scheidet sich basisches Methyloxydimorphinjodid, $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6} \cdot CH^{3}J \cdot CH^{3}OH + 5H^{2}O$, in farblosen, kleinen Täfelchen aus. Auf anderem Wege erhält man dieselbe Verbindung durch Oxydation des Methylmorphinjodids mittelst Kaliumferricyanid. Durch Auflösen des basischen Salzes in Jodwasserstoffsäure oder durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl und absolutem Alkohol wird das neutrale Methyloxydimorphinjodid, $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}(CH^{3}J)^{2} + 4H^{2}O$, in schwach gelblich gefärbten, kleinen vierseitigen Säulen erhalten. Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Silbersulfat auf das basische Jodid wurde neutrales Methyloxydimorphinsulfat dargestellt. Die freie Base $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}(CH^{3}OH)^{2} + 7H^{2}O$, das *Methyloxydimorphinhydroxyd*, wurde durch Einwirkung von Bariumhydroxyd auf das Sulfat als schweres, undeutlich krystallinisches Pulver erhalten, das in Wasser mit stark alkalischer Reaction sehr leicht löslich, in starkem Weingeist unlöslieh ist.

P. liess ferner, in Gemeinschaft mit R. Broockmann[1]), Bariumhydroxyd auf Methylmorphinsulfat einwirken, nachdem die Einwirkung verschiedener anderer Metalloxyde auf das Jodid nicht in befriedigender Weise verlaufen war, und erhielt so das Methylmorphinhydroxyd als farblose oder wenig gefärbte Nadeln, die sich in feuchtem Zustande, sowie in wässriger Lösung leicht zersetzen.

Endlich hat K. Polstorff[2]) noch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin untersucht. Durch Erhitzen von entwässertem Morphin mit dem doppelten Gewichte Benzoylchlorid im Rohre

---

1) A. a. O. S. 427, bez. 96. 2) A. a. O. S. 424, bez. 98.

auf 110° wurden grosse farblose, säulenförmige Krystalle von *Tribenzoylmorphin*, $C^{17}H^{16}NO^{3}(COC^{6}H^{5})^{3}$, vom Schmp. 186° erhalten, die in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Die drei Benzoylgruppen sind, da das Morphin als Nitrilbase aufzufassen ist, für Wasserstoffatome in Hydroxylgruppen eingetreten, woraus abgeleitet werden muss, dass sämmtliche Sauerstoffatome des Morphins als Hydroxylgruppen vorhanden sind.

C. R. Alder Wright und E. H. Rennie[1]) fanden bei Wiederholung der Polstorff'schen Versuche, dass nur zwei Benzoylgruppen in das Morphin eintreten und dass somit dem Morphin die Formel $C^{17}H^{17}NO(OH)^{2}$ zukommt. Diese Ansicht stützt sich auf die C- und H-Bestimmung in dem Benzoylderivate, die Analyse des Pt-Doppelsalzes und die Bestimmung der durch Verseifung mit alkoholischem Kali gebildeten Benzoësäure.

CHINAALKALOÏDE.

Die Chinaalkaloïde sind in den Chinarinden als chinagerbsaure Salze enthalten, von denen die der rechtsdrehenden Alkaloïde in Wasser löslicher sind als die der linksdrehenden, so dass der wässrige Auszug einer Chinarinde relativ reicher an Chinin und Cinchonidin ist, als der salzsaure Auszug der Rinde. Aus dem wässrigen Auszug scheidet Alkohol von 92 % eine weisse, zähe, hygroskopische Masse ab, die aus einer nicht näher bekannten Verbindung von Chinasäure, Chinagerbsäure und Kalk besteht. J. E. de Vry[2]) gibt, an diese seine Untersuchungen anknüpfend, eine Vorschrift zur Bereitung und Prüfung des festen und flüssigen Chinaextractes.

Ueber die *Constitution einiger Alkaloïde der Chinarinde.* O. Hesse[3]). Diese sehr umfangreiche Arbeit enthält eine Masse von Einzelbeobachtungen und Beschreibungen der dargestellten Stoffe, deren Wiedergabe zu viel Platz in Anspruch nehmen würde, wesshalb bezüglich dieser auf die Abhandlung verwiesen und hier nur der Gang der Untersuchung im Grossen wiedergegeben wird. Zorn[4]) hatte in den Chinaalkaloïden eine Hydroxylgruppe angenommen, welche bei der Einwirkung von hochconcentrirter HCl gegen Cl ausgetauscht wird, während H.[5]) diese Chloride Z.'s für Additions-

1) Ch. Soc. J. 1880, 609.
2) Arch. Pharm. [3] 16, 34.
3) Ann. Ch. 205, 314.
4) J. pr. Ch. [2] 8, 279.
5) Ann. Ch. 174, 340.

producte erklärte. Den Beweis der Richtigkeit führt H. nun folgendermassen. Zunächst wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 60—80° auf die freien Alkaloïde untersucht. Es resultirten Ester, welche, mit Ausnahme des Acetylchinins, amorphe Massen darstellen, leicht löslich in verdünnten Säuren und aus diesen Lösungen durch ätzende Alkalien fällbar. Alkoholisches Kali spaltet beim Kochen in Essigsäure und das Alkaloïd. Die Lösungen in Alkohol schmecken stark bitter, diejenigen des Acetylchinins und Acetylconchinins geben mit Cl und NH^3 die dunkelgrüne Färbung. Dargestellt und beschrieben sind: *Acetylchinin*, *-conchinin*, *-cinchonidin*, *-homocinchonidin und -cinchonin*, sowie deren Gold und Platinsalze. Es war somit die Anwesenheit einer gegen Acetoxyl austauschbaren Hydroxylgruppe erwiesen. Es wurde nun die Einwirkung von zunächst verdünnterer Salzsäure versucht, um festzustellen, ob und welche Umlagerungen die Alkaloïde vor Bildung des Chlorproductes erleiden. Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 lieferte beim Erhitzen im Rohre auf 140—150° Umlagerungsproducte, die H. als Apobasen bezeichnet. Chinin und Conchinin spalten hierbei Chlormethyl ab. Es wurden bei dieser Reaction erhalten aus Chinin: Chlormethyl und *Apochinin*, aus Conchinin: Chlormethyl und Apobase, aus Cinchonidin: β-Cinchonidin und die Apobase, aus Homocinchonidin: *Apocinchonidin*, aus Cinchonin: *Apocinchonin* und *Diapocinchonin*, letzteres secundäres Product aus ersterem bei längerer Einwirkung von HCl. Die Basen und einige Salze derselben werden beschrieben. Die Behandlung der Apobasen mit Essigsäureanhydrid lieferte Acetester, welche denen der ursprünglichen Basen im allgemeinen Verhalten gegen Reagentien gleichen; diejenigen des Apochinins und Apoconchinins enthalten zwei Acetylgruppen, da durch den Austausch von Methyl gegen Wasserstoff in den betr. Apobasen zwei Hydroxylgruppen entstehen. Ueber die Eigenschaften der Ester, ihrer Platin- und Goldsalze siehe die Abhandlung. Die Behandlung der Apobasen mit hochconcentrirter, bei —17° gesättigter Salzsäure liefert Hydrochlorverbindungen, welche auf 1 Mol. der Base 3 Mol. HCl enthalten, von denen jedoch nur 2 Mol. durch $AgNO^3$ fällbar sind. Die gleichen Hydrochlorverbindungen werden durch Behandlung der ursprünglichen Alkaloïde mit der hochconcentrirten HCl, durch das Zorn'sche Verfahren, erhalten; bei Anwendung von Chinin und Conchinin findet dabei wieder Bildung von CH^3Cl statt. Ueber die Eigenschaften der betr. Verbindungen siehe die Abhandlungen. Nachdem so nachgewiesen war, dass die Zorn'schen Körper nicht die unmittelbaren, sondern secundäre Pro-

ducte der Einwirkung von HCl auf die Chininbasen waren, musste der Beweis für die Auffassung dieser Körper als Additionsproducte, als Hydrochlorate, beigebracht werden. Dies gelang H. durch Darstellung der Acetylester der Hydrochlorapobasen, die bei dem Chinin- und Conchininderivat Di-, bei den übrigen Monacetylester waren. Bei der Verseifung entstanden neben Essigsäure wieder die Hydrochlorapobasen. Sonach können bei der Behandlung mit stärkster Salzsäure die Hydroxylgruppen nicht durch Chlor ersetzt worden sein.

Ueber das Verhalten der Chinaalkaloïde gegen übermangansaures Kalium. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [1]). Schon berichtet [2]). Vgl. auch Pyridincarbonsäuren.

»*Flüchtige Base*« *aus Chinin*. Wischnegradsky und A. Butlerow [3]). Schon berichtet [4]).

Zur Darstellung eines sehr löslichen *sauren salzsauren Chinins* empfiehlt Vitale [5]), das Sulfat in der eben genügenden Menge Schwefelsäure und Wasser zu lösen, mit Chlorbarium genau auszufällen, das Filtrat nach dem Eindampfen bis zur Krystallhaut mit seinem gleichen Volum concentrirten Alkohols zu versetzen und der Krystallisation zu überlassen.

Vor einem unter dem Namen »*Chininum russicum*« in neuerer Zeit in Russland in den Handel gebrachten Präparate warnt J. Biel [6]), da dasselbe nichts anderes als ein »Quinetum« und zwar ein sehr geringwerthiges von nur 11 % Chiningehalt darstellt. Zugleich macht B. auf die nicht unbedenkliche Reaction des Cinchonins, von dem das Quinetum nahezu 42 % enthielt, auf das Rückenmark aufmerksam.

Ueber die Prüfung des käuflichen *schwefelsauren Chinins* auf fremde Chinaalkaloïde handeln zwei umfangreiche Aufsätze von G. Kerner [7]). Der zweite ist namentlich gegen die von O. Hesse [8]) gemachten Einwendungen gerichtet. G. K. hält seine Ammoniakprobe in Verbindung mit der Wasserbestimmung für die Zwecke des Handels für vollkommen genügend. Hiernach darf das käufliche Chininsulfat beim Trocknen bei 115° höchstens einen Gewichtsverlust von 14,6 % zeigen. Zur Prüfung auf Nebenalkaloïde bringt man 2 gr des fraglichen Präparats fein zerrieben in eine kleine Flasche, gibt 20 gr lauwarmes Wasser hinzu und schüttelt öfters kräftig um. Nach einer halben Stunde bringt man die Temperatur

1) Ann. Ch. **204**, 84.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
3) Bull. soc. chim. **34**, 43.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 534.
5) Pharm. Z. Russl. **19**, 530.
6) Pharm. Z. Russl. **19**, 625.
7) Arch. Pharm. [3] **16**, 186; **17**, 438.
8) Arch. Pharm. [3] **17**, 268.

der Lösung auf 15° und filtrirt durch ein trockenes Filter ab. Von dem Filtrate werden genau 5 cc in einen in $^1/_{10}$ cc getheilten Cylinder von 10 cc Inhalt gebracht, 3 cc Ammoniakflüssigkeit von 0,92 spec. Gew. zugegeben und einmal umgeschwenkt. Zu dem meist noch trüben Gemisch wird nun bis zur völligen Klärung tropfenweise Ammoniakflüssigkeit zugegeben. Hierzu dürfen im Ganzen höchstens 5 cc des Ammoniaks von 0,92 spec. Gew. erfordert werden. Ueber die Begründung und Belege des Verfahrens siehe die Abhandlung. Denselben Gegenstand behandelt eine von Carl Hielbig [1]) der medic. Facultät zu Dorpat vorgelegte und gekrönte Preisschrift, »Kritische Beurtheilung der Methoden, welche zur Trennung und quantitativen Bestimmung der verschiedenen Chinaalkaloïde benutzt werden«, die sich bei der grossen Menge von Einzelheiten zum Auszuge nicht eignet und das nicht unpassende Motto trägt: »Wo fass' ich dich, unendliche Natur!« C. H. [2]) hat später noch die Methode von Lösch geprüft und unbrauchbar befunden.

Nach O. Hesse [3]) gibt die officielle (Kerner'sche) Probe des Chininsulfats auf einen Gehalt an Cinchonidinsulfat ganz unsichere Resultate, indem, wenn das Cinchonidinsulfat mit dem Chininsulfat zugleich krystallisirt war, ein Gehalt an ersterem bis zu 13 % nicht entdeckt werden konnte. Der Wassergehalt eines reinen Chininsulfats beträgt nach H. 16,17 %, während ein Gehalt von 14,4 %, wie ihn K. als normal aufstellt, ein Zeichen von Cinchonidingehalt ist.

Ueber die Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege. O. Hesse [4]).

Durch mehrstündiges Digeriren von salzsaurem Chinin mit Propionsäureanhydrid wird *Propionylchinin*, $C^{20}H^{23}(C^3H^5O)N^2O^2$, in grossen, farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. 129° (uncorr.) erhalten. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser. Die alkoholische, bittere, stark alkalisch reagirende Lösung färbt sich mit Cl und NH^3 intensiv grün. Kochen mit KOH spaltet in Chinin und Propionsäure. Die schwefelsaure Lösung zeigt blaue Fluorescenz, die salzsaure nicht; Drehungsvermögen ($p = 2 + 3HCl$, $t = 15°$) $[\alpha]_D = -108{,}8°$. Analysirt wurden noch das Pt- und Au-Doppelsalz. O. Hesse [5]).

---

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 289, 321, 385. 417, 449.
2) Pharm. Z. Russl. **19**, 481.
3) Berl. Ber. **18**, 1517.
4) Ann. Ch. **205**, 217.
5) Ann. Ch. **205**, 358.

Nach einer vorläufigen Notiz erhielt Zd. H. Skraup [1]) bei der Oxydation des Chinins mit Chromsäure eine als *Chininsäure* bezeichnete Säure $C^{11}H^{9}NO^{3}$. Nur langsam wird die Säure von Kaliumpermanganat oxydirt und liefert dann hauptsächlich *Pyridintricarbonsäure*. Das dem Chinin isomere *Chinidin* liefert mit Chromsäure oxydirt gleichfalls Chininsäure.

Das von Carlo Pavesi [2]) angeblich erhaltene krystallisirte borsaure *Chinoïdin* existirt nach Julius Jobst [3]) nicht. Die von P. gegebene Vorschrift führt einfach zu krystallisirter Borsäure, die im Anfange sehr wenig Chinoïdin mechanisch beigemengt enthält, durch wiederholtes Umkrystallisiren aber gänzlich davon befreit werden kann. Es folgt eine Bemerkung zur Nomenclatur des gerbsauren Chinoïdins.

Die Formel des *Cinchonins* ist nach erneuten Untersuchungen von O. Hesse [4]) als der Skraup'schen $C^{19}H^{22}N^{2}O$ entsprechend gefunden worden. Abgeleitet wurde dieselbe aus den Analysen des Platindoppelsalzes, des neutralen und sauren Sulfats. Die Abweichungen früherer Resultate erklären sich aus der leicht eintretenden Bildung eines basischen Platindoppelsalzes.

Mischt man gepulvertes, neutrales, salzsaures Cinchonin, bei 110° getrocknet, mit 2 Thln. Phosphorsuperchlorid und gibt allmählich die 6—7fache Menge Phosphoroxychlorid hinzu, so tritt unter HCl-Entwicklung Erwärmung ein. Nachdem die Reaction durch Erhitzen auf 80° und schliesslich 100° zu Ende geführt ist, giesst man in Eiswasser und versetzt mit Ammoniak. Die abgeschiedene weisse Masse wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, durch Wasser gefällt und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse breite Nadeln von der Zusammensetzung $C^{19}H^{21}ClN^{2}$ oder auch $C^{19}H^{19}ClN^{2}$, die bei 52° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, CS^{2} leicht löslich, in kochendem Wasser nur wenig löslich sind, aber daraus krystallisirt erhalten werden können. Die Base könnte nach der ersten Formel ein Cinchonin sein, in dem ein Hydroxyl durch Chlor vertreten ist, während die zweite sich durch Annahme einer CO-Gruppe im Cinchonin und Abspaltung von Salzsäure aus einem intermediären Producte $C^{19}H^{20}Cl^{2}N^{2}$ ableiten lässt. Die genauere Untersuchung soll folgen. W. Königs [5]).

Die bei der Oxydation von Cinchonin mittelst Chromsäure

1) Wien. Anz. 1880, 147.
2) La Farmacia 1879, Nr. 26.
3) Berl. Ber. **13**, 750.
4) Ann. Ch. **205**, 211.
5) Berl. Ber. **13**, 285.

entstehende *Cinchoninsäure* [1]) ist Chinolincarbonsäure, $C^{10}H^7NO^2$; neben dieser Säure entstehen als Oxydationsproducte nur Kohlensäure und Ameisensäure. Die weitere Oxydation der Cinchoninsäure liefert, wie erwähnt, Pyridintricarbonsäure, deren Salze und Chlorid schon besprochen wurden. Erhitzen mit ganz gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohre liefert eine Bromverbindung $C^{19}H^{23}BrN^2O \cdot 2\,HBr$, aus der durch Behandlung mit Ammoniak das in weissen Schüppchen krystallisirende *Bromcinchonid*, $C^{19}H^{23}BrN^2O$, erhalten wird. Ueber die aus der Bearbeitung des Themas gezogenen Schlüsse auf die Constitution des Cinchonins und Cinchonidins siehe die Abhandlung (Zd. H. Skraup [2])).

Den von ihm in Gemeinschaft mit Andern ausgeführten, nachstehend besprochenen Arbeiten über die *Verbindungen der Chinaalkaloïde mit Alkylen* schickt Ad. Claus [3]) die Bemerkung voraus, dass er mit Grund annehmen dürfe, er habe keine absolut reinen Präparate als Ausgangsmaterial unter den Händen gehabt, und dass sich namentlich von den als Cinchonidin-, resp. Homocinchonidin-Präparate bezogenen kein einziges als ein reines, einheitliches Alkaloïd herausstellte. Doch dürften bei der sorgfältigen Reinigung der Producte die Abweichungen von der Wahrheit keine allzu grosse sein.

Brommethylcinchonin, erhalten durch Einleiten von 20 gr Brommethyl in eine Lösung von 60 gr Cinchonin in 1 Liter absoluten Alkohol, liefert mit grosser Leichtigkeit die methylirte Base. Man löst hierzu 15 gr Brommethylcinchonin und 3 gr festes Kali in 500 gr Wasser und kocht 8—10 Stunden auf dem Wasserbade; ebenso erhält man die Base, wenn man statt des Kalis Barytwasser oder Ammoniak, letzteres im Rohre bei 120—130°, anwendet. Die aus ätherischer Lösung krystallisirte Base bildet grosse, farblose, tafelförmige Krystalle, die am Lichte schnell rosaroth werden. Das *Methylcinchonin*, $C^{20}H^{23}(CH^3)N^2O$ oder $C^{19}H^{21}(CH^3)N^2O$, ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich; es schmilzt bei 74°. Mit Jodmethyl vereinigt es sich unter lebhafter Reaction zu Jodmethyl-Methylcinchonin, einer in glatten, glänzenden, bei 201° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung. Ad. Claus und H. Müller [4]).

Dijodmethylcinchonin wird durch Erhitzen der Monojodmethylverbindung mit Jodmethyl leicht erhalten und krystallisirt aus

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 537.
2) Ann. Ch. 201, 291.
3) Berl. Ber. 18, 2184.
4) Berl. Ber. 18, 2290.

Wasser oder Alkohol in prachtvoll gelben, tafelförmigen oder prismatischen Krystallen, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen. Es wurde auch erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Brommethylcinchonin mit überschüssigem Jodmethyl. Die *Aethylderivate des Cinchonins* erhielten Ad. Claus und Kemperdick[1]) aus dem bei 260° schmelzenden Jodäthylcinchonin in analoger Weise wie die Methylverbindung, doch verläuft die Reaction nicht so glatt und das Aethylcinchonin wird als ein dunkelrothes Oel erhalten, das oft nach Monaten erst Krystalle ausscheidet. Dieselben sind wasserfrei und schmelzen bei 49—50° zu einem gelben, erst nach längerem Stehen wieder erstarrenden Oel. Die Salze sind ungemein löslich und zerfliesslich und zeigen erst nach langem Stehen der ganz concentrirten Lösungen Spuren von Krystallbildung. Mit Jodäthyl vereinigt sich das Aethylcinchonin leicht zu Jodäthyl-Aethylcinchonin, $C^{20}H^{23}(C^2H^5)N^2O \cdot C^2H^5J$, einer aus Wasser oder Weingeist in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 242° unter Zersetzung schmilzt. Dijodäthylcinchonidin, $C^{20}H^{24}N^2O(C^2H^5J)^2$, aus der Monojodäthylverbindung durch Erhitzen mit 1 Mol. Jodäthyl im Rohre auf 150° oder direkt aus Cinchonin durch Erhitzen mit 2 Mol. Jodäthyl dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen, tief dunkelgelben, prismatischen Krystallen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 264° zu schmelzen beginnen. Kali und Ammoniak scheiden bei längerem Stehen aus der Mono- und Di-Verbindung eine jodfreie, in Aether leicht lösliche, noch nicht näher untersuchte Base ab.

Die *Benzylderivate des Cinchonins* hat A. Claus[2]) in Gemeinschaft mit W. Treupel untersucht. Das Cinchoninbenzylchlorid wird neben salzsaurem Cinchonin erhalten durch Kochen der mol. Mengen Benzylchlorid und Cinchonin in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln, die wasserfrei sind und bei 248° unter grosser Volumvermehrung schmelzen. Durch Erhitzen des Cinchoninbenzylchlorids mit Benzylchlorid wird die nicht näher untersuchte, ungemein lösliche Dibenzylchloridverbindung des Cinchonins erhalten. Kochen mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether liefert direkt das Benzylcinchonin in fast reinen, weissen Krystallnadeln, die in Wasser unlöslich sind, aber von Alkohol, Aether, Benzol leicht aufgenommen werden und aus diesen Lösungen in schönen, grossen, glänzenden,

1) Berl. Ber. 18, 2286. 2) Berl. Ber. 18, 2294.

farblosen Nadeln krystallisiren, die bei 117° schmelzen und sich am Lichte schnell roth färben. Benzylcinchoninbenzylchlorid, neben salzsaurem Benzylcinchonin und einem rothen Farbstoff durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylcinchonin mit Benzylchlorid erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in farblosen, wasserfreien Nadeln, die bei 255° unter Bräunung schmelzen. Aus dem Cinchoninbenzylchlorid wurde durch Behandeln mit Silberoxyd das Cinchoninbenzyloxydhydrat erhalten, dessen kohlensaures Salz kleine bei 115° schmelzende Krystallnadeln bildet. Das salzsaure Salz dieser Base ist mit dem Benzylchloridadditionsproduct des Cinchonins identisch und total verschieden von dem salzsauren Benzylcinchonin.

Die *Methylderivate des h- (Homo-) Cinchonidins* stellten A. Claus und R. Bock [1]) dar. Jodmethyl und h-Cinchonidin in alkoholischer Lösung bilden schon in der Kälte Jodmethylcinchonidin, $C^{19}H^{22}N^{2}O \cdot CH^{3}J$, farblose, feine Nadeln vom Schmp. 248°. Diese Monojodmethylverbindung liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl das Dijodmethyl-h-Cinchonidin in grossen, bernsteingelben Prismen.

Chlormethyl-h-Cinchonidin, aus der Jodverbindung durch Umsetzung mit Silbernitrat und Chlornatrium erhalten, bildet feine, seideglänzende Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern den Schmp. 158° (uncorr.) zeigen. Methyl-h-Cinchonidin, aus der Jodmethyl-Verbindung und Kalilauge erhalten, fast farblose Tafeln, in Aether und Alkohol löslich, mit 1 $H^{2}O$ krystallisirend. Sie schmelzen bei 75—76° (uncorr.), bei 130° verlieren sie ihr Wasser und die so erhaltene wasserfreie Base ist ein unkrystallisirbares Oel. Die Salze dieser Base sind ungemein löslich und krystallisiren nur schwierig. Jodmethyl-Methyl-h-Cinchonidin, $C^{19}H^{21}(CH^{3})N^{2}O \cdot CH^{3}J + 2\,H^{2}O$, durch direkte Vereinigung der Bestandtheile in alkoholischer Lösung erhalten, prismatische, farblose Krystalle, bei gewöhnlicher Temperatur über $H^{2}SO^{4}$ die Hälfte, bei 105—110° den Rest des Wassers verlierend. Die *Aethylderivate des Cinchonidins* erhielt A. Claus mit M. Dannenbaum [2]). Monojodäthylcinchonidin, $C^{20}H^{24}N^{2}O \cdot C^{2}H^{5}J$, aus Wasser oder Alkohol in weissen, langen Nadeln wasserfrei, krystallisirend; beim Erhitzen tritt etwa bei 249° unter starkem Aufschwellen Schmelzung ein. Aethylcinchonidin, $C^{20}H^{23}(C^{2}H^{5})N^{2}O[C^{20}H^{24}N^{2}O \cdot C^{2}H^{4}?]$ durch Zersetzung der Monojodäthylverbindung mit Kalilauge erhalten, bildet wasserhelle, nadelförmige Krystalle, die sich am Licht schnell röthen und bei 90° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

---

1) Berl. Ber. 18, 2191. 2) Berl. Ber. 18, 2187.

Sie sind in Benzol, Chloroform, CS^2 u. s. w. löslich, unlöslich in Wasser. Die sämmtlich sehr leicht löslichen Salze sind nicht krystallinisch zu erhalten. Durch direkte Vereinigung mit Jodalkylen erhält man das bei 257° schmelzende Jodäthyl-Aethylcinchonidin in langen farblosen Nadeln und analog das diesem sehr ähnliche Jodmethyl-Aethylcinchonidin. — Zur Vergleichung wurde aus diesem Cinchonidin das Monojodmethylcinchonidin, $C^{20}H^{24}N^2O \cdot CH^3J$ dargestellt, das sich in allen Eigenschaften mit der entsprechenden Verbindung des h-Cinchonidins übereinstimmend erwies. Beim Erhitzen mol. Mengen von neutralem salzsaurem h-Cinchonidin mit Anilin erhielten A. Claus und C. Bätcke [1]) ferner zwei neue isomere Basen $C^{19}H^{21}(C^6H^5)N^2O$, also *Phenyl-h-Cinchonidine*, von denen α ein in Aether lösliches, dickes Oel, β ein in Aether unlösliches braunes Pulver ist. Die α-Modification lieferte mit Jodmethyl ein braunrothes Harz, wohl Dijodmethyl-Phenyl-h-Cinchonidin. Die neutralen Chinin- und Cinchoninsalze liefern mit Anilin ebenfalls unter Ammoniakentwicklung Phenylderivate, nicht aber Brucin- und Strychninsalze, so dass diese Reactionsfähigkeit gegen primäre Amine für Chinaalkaloïde charakteristisch zu sein scheint.

Die *Trennung von Cinchonidin und Homocinchonidin* bewerkstelligt O. Hesse [2]) mittelst Seignettesalz. Das reine Cinchonidinsalz darf in schwefelsaurer Lösung nicht fluoresciren, muss bei 199 bis 200° (uncorr.) schmelzen, und das Sulfat muss aus 50 Thln. Wasser beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisiren. Die Formel der Base ist $C^{19}H^{22}N^2O$, wie schon Skraup fand; sie löst sich bei 15° in 188 Thln. Aether, bei 13° in 16,3 Thln. 77 %igem Weingeist. Analysirt wurden das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz, das chinasaure und das salicylsaure Salz. Das in weit geringerer Menge in den Chinarinden vorkommende Homocinchonidin krystallisirt aus Weingeist in Blättchen oder Prismen, die bei 205 bis 206° (uncorr.) schmelzen. Sein Sulfat scheidet sich, wenn rein, aus Wasser (20 Thle. bei 35°) in mattweisen Nadeln aus, deren schwefelsaure Lösung nicht fluorescirt und sich mit Chlor und NH^3 nicht färbt. Von Salzen wurden dargestellt: das Chlorhydrat, Jodhydrat, Rhodanat, Nitrat, Tartrat, neutrales und saures Sulfat, Hyposulfit, das Platindoppelsalz, das chinasaure Salz und eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Phenolverbindung $(C^{19}H^{22}N^2O)^2 \cdot C^6H^5OH \cdot SO^3 + 5 H^2O$.

1) Berl. Ber. 11, 2194. 2) Ann. Ch. 205, 194.

Ueber die Identität des *Homocinchonidins* mit Cinchonidin. Zd. H. Skraup [1]). Ueber das Chinin. Derselbe [1]). Zur Constitution des Cinchonins und Cinchonidins. Derselbe [1]). Ueber den Inhalt dieser Abhandlung wurde schon berichtet [2]).

Salicylsaures Cinchonidin wird von der Firma Rosengarten und Söhne durch direkte Verbindung der Säure mit dem Alkaloïde dargestellt. Es krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol [3]).

Zur Geschichte des Chinidins und Cinchonidins und Normirung der *Nomenclatur dieser Chinaalkaloïde* durch den chinologischen Congress zu Amsterdam 1877 (G. Kerner [4])). Dieser Congress hat für das einzige, dem Chinin isomere krystallinische Alkaloïd den Nanen »*Chinidin*« definitiv gewählt. O. Hesse entgegnet hierauf [5]).

Chinawein und seine Prüfung (C. Schacht [6])).

Zur Unterscheidung des *Chinidins* vom Cinchonidin empfiehlt H. Hager [7]) nachstehende optische Probe: die stark verdünnte schwefelsäurehaltige Lösung des fraglichen Alkaloïds wird mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt und nach 15 Minuten ein Tropfen von der sanft bewegten Flüssigkeit unter dem Mikroskop geprüft. Chinidin zeigt hierbei kleine, nadelförmige Krystalle, Cinchonidin dagegen amorphe, kugelförmige, durchsichtige Tropfen. Ueberdies fluorescirt die schwefelsaure Lösung des Chinidins, die des Cinchonidins nicht.

In einer der Cuscorinde ähnlichen Chinarinde (wahrscheinlich auch von Cinchona Pelletierana) fand O. Hesse [8]) neben Aricin und Cusconidin zwei neue Alkaloïde. Das *Cuscamin* krystallisirt aus Weingeist in platten Prismen, die bei 218° unter Braunfärbung schmelzen, in Aether, Chloroform und heissem Weingeist leicht löslich sind. Von Farbenreactionen ist nur die blaugrüne Färbung mit Mo-Schwefelsäure auffallender. Der Geschmack der Base ist schwach beissend, der der Salze zusammenziehend und schwach bitter. Kurz beschrieben werden mehrere Salze und Doppelsalze der Base. Das zweite Alkaloïd, das *Cuscamidin*, ist amorph; es gleicht sehr dem Cusconidin, unterscheidet sich aber von letzterem durch leichtere Fällbarkeit durch Salpetersäure, die schon in sehr

1) Wien. Ber. **80**, 217, 228, 534.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 540; 532, 537, 539.
3) Arch. Pharm. [3] **16**, 60.
4) Arch. Pharm. [3] **16**, 259.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 276.
6) Arch Pharm. [3] **17**, 81; Pharm. Z. Russl. **19**, 526.
7) Aus Pharm. Centralh. 1880, Nr. 45 in Arch. Pharm. [3] **17**, 458.
8) Ann. Ch. **200**, 302.

verdünnter Lösung Statt hat; die Identität beider ist nicht ausgeschlossen.

Für das *Conquinamin*, dieses sehr seltene Alkaloïd, fand A. C. Oudemans[1]) die Zusammensetzung $C^{19}H^{24}N^2O^2 \cdot JH$; er bestimmte Löslichkeit und spec. Drehung.

Zur Kenntniss des Chinolins und einiger anderen Alkaloïde. A. Krakau[2]). Meist theoretische Ausführungen und Citate zur Wahrung des Prioritätsrechtes des verstorbenen Hrn. A. Wischnegradsky auf diesem Gebiete. Erwähnt sei, dass die Anwendung von Chinolin bei intermittirendem Fieber Temperaturerniedrigung hervorruft.

WEITERE ALKALOÏDE.

In der australischen Alstoniarinde (von Alstonia constricta) hat O. Hesse[3]) nunmehr folgende drei Basen isolirt, während noch andere anwesend zu sein scheinen; Das *Alstonin*, $C^{21}H^{20}N^2O^4$, eine braune, amorphe Masse mit 3½ Mol. Wasser, die sie bei 120° verliert, leicht in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether löslich; Schmp. des Hydrats unter 100°, der wasserfreien Base gegen 195°. *Porphyrin*, $C^{21}H^{25}N^3O^2$, weiss, amorph, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, schmilzt bei 97°. Die saure Lösung fluorescirt stark blau, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst mit Purpurfarbe, chromsäurehaltige mit grünlichblauer, concentrirte HNO^3 ebenfalls mit Purpurfarbe. *Alstonidin*, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, von intensiv blauer Fluorescenz, in concentrirter H^2SO^4 und HNO^3 ohne Färbung löslich, Schmp. 181°. Sulfat, Chlor- und Jodhydrat und Sulfocyanat krystallisiren.

An einem aus Belladonnablättern dargestellten *Atropin* machte L. Pesci[4]) einige Wahrnehmungen, die mit andern Angaben über das Verhalten dieses Alkaloïds nicht übereinstimmen. So wurde das Sulfat durch Tannin und Pikrinsäure gefällt und auch beim Erhitzen mit concentrirter Weinsäurelösung auf 100—104° nicht zersetzt.

Im käuflichen *Belladonnin* hat K. Kraut[5]) durch Kochen mit Barytwasser zwei Alkaloïde unterschieden, deren eines hierbei

1) C.Bl. 1880, 758; aus Arch. neéerl. 15, 155; Pogg. Beibl. 4, 617.
2) Berl. Ber. 13, 2310.
3) Ann. Ch. 205, 360.
4) Gaz. ch. it. 10, 425.
5) Berl. Ber. 13, 165.

zersetzt wird und *Atropin* zu sein scheint, während ein zweites eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen dieses Reagens zeigt. K. nennt dasselbe im engern Sinne *Belladonnin* und lässt es vorläufig dahingestellt, ob diese Base identisch mit Hyoscyamin ist (Ladenburg (s. unten) erwähnt die schwierige Zerlegung durch Baryt beim Hyoscyamin nicht. Ref.).

A. Ladenburg hat seine Untersuchungen über die Alkaloïde der *Solaneen* fortgesetzt und bedeutend erweitert. Er [1]) nimmt in Atropa Belladonna mindestenstens zwei Alkaloïde an, die er, ihres verschiedenen spec. Gew. wegen, zunächst als schweres und leichtes Atropin unterscheidet. Das »schwere« Atropin ist das Atropin von Meyn, $C^{17}H^{23}NO^{3}$, dessen Goldsalz bei 135—137° schmilzt. Es ist dies auch das von L. [2]) künstlich aus tropasaurem Tropin und Salzsäure erhaltene Alkaloïd vom Schmp. 113,5°, dessen Identität mit dem natürlichen mittlerweile auch durch physiologische Versuche dargethan wurde [3]). Das »leichte« Atropin schmilzt bei 107°, sein Goldsalz bei 159°. Es muss als identisch mit dem Hyoscyamin angesehen werden. Bewiesen wird dies durch seine Bildung 1) aus Tropin (aus Atropin) und Hyoscinsäure (aus Daturin), 2) aus Hyoscin (aus Hyoscyamin) und Tropasäure (aus Atropin) und 3) aus Hyoscin (aus Hyoscyamin) und Hyoscinsäure (aus Hyoscyamin) durch Behandlung mit Salzsäure. Die Producte aus allen drei Combinationen waren identisch und zwar, wie L. [4]) zunächst annimmt, isomer mit Atropin. Bestätigt wird diese nahe Beziehung, resp. Identität beider Alkaloïde durch Ernst Schmidt (s. Daturin). Durch Behandlung von Tropinsalzen mit Salzsäure lässt sich, wie A. Ladenburg [5]) ferner zeigt, eine ganze Klasse von Alkaloïden erhalten, die sich wie das Atropin von dem Tropin ableiten, und die er als »Tropeïne« zusammenfasst. Von diesen wurden, theilweise in Gemeinschaft mit G. Meyer dargestellt: *Salicyltropeïn* oder *o-Oxybenzoyltropeïn*, $C^{15}H^{19}NO^{3}$, aus salicylsaurem Tropin und Salzsäure, weisse, seideglänzende Blättchen vom Schmp. 57 bis 60°, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Es ist ein schwaches Gift, ohne Wirkung auf die Pupille. *m-Oxybenzoyltropeïn*, aus Oxybenzoësäure und Tropinchlorhydrat durch Abdampfen mit Salzsäure. Feine, bei 226° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Dargestellt wurden das Chlorhydrat, Sulfat-,

1) Berl. Ber. **13**, 909; Compt. rend. **90**, 874; gekürzt.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 543.
3) Berl. Ber. **13**, 104.
4) Berl. Ber. **13**, 609.
5) Berl. Ber. **13**, 106, 1081; Compt. rend. **90**, 921, gekürzt.

Gold- und Platindoppelsalz der Base, sowie das schwer lösliche, in gelben, spitzen Tafeln krystallisirende Pikrat. Die Lösungen der Base wirken schwach mydriatisch. *p-Oxybenzoyltropeïn*, analog erhalten, bildet farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 227°. Dargestellt sind ferner das Nitrat, Pikrat, Gold- und Platinsalz. *Benzoyltropeïn*, $C^{15}H^{19}NO^{2}$, seideglänzende, geruchlose Blättchen vom Schmp. 58°, dem Salicyltropeïn sehr ähnlich. Sie krystallisiren mit 2 Mol. Wasser, von denen sie über $H^{2}SO^{4}$ $^{5}/_{4}$ Mol. verlieren und dann bei 37° schmelzen. Das Nitrat dieser starken Base ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. *Oxytoluyltropeïn* oder *Homatropin* bildet sich sehr leicht aus mandelsaurem Tropin und verdünnter HCl. Es wurde erst nur als Oel erhalten, welche Neigung auch einige Salze zeigen, später aber von E. Merck [1]) in gut ausgebildeten, glashellen Prismen vom Schmp. 95,5—98,5° dargestellt. Das Homatropin wirkt auf die menschliche Pupille fast ebenso energisch erweiternd ein, als das Atropin. Neben der von Quincke festgestellten geringern Giftigkeit zeigt das Homatropin nach Völkers dem Atropin gegenüber noch den Vortheil, dass seine mydriatische Wirkung, obwohl nahezu so energisch, doch weit rascher, schon in 12—24 Stunden vorübergeht; dasselbe fand Fronmüller [2]) für das Bromhydrat der Base. Das Bromhydrat krystallisirt in rhombischen, durch v. Lasaulx gemessenen Krystallen. *Phtalyltropeïn*, $C^{24}H^{32}N^{2}O^{4}$, aus Phtalsäure, Tropin und HCl, weisse, seideglänzende, filzige Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, mit gut krystallisirendem Platindoppelsalz. *Atropyltropeïn* oder *Anhydroatropin*, $C^{17}H^{21}NO^{2}$, aus atropasaurem Tropin und HCl, ölige Base mit schwer krystallisirenden Salzen. *Cinnamyltropeïn*, $C^{17}H^{21}NO^{2}$, (in Gemeinschaft mit Schulz untersucht) aus zimmtsaurem Tropin. Kleine, bei 70° schmelzende Blättchen, entsteht auch aus phenylmilchsaurem Tropin und HCl. Es wirkt nicht oder doch nur sehr schwach mydriatisch, ist aber ein starkes Gift. Zu dem schon früher [3]) beschriebenen Tropidin trägt Ladenburg [4]) nach, dass diese Base auch beim Erhitzen von Tropin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Die Krystalle des Platindoppelsalzes $(C^{8}H^{13}NHCl)^{2}PtCl^{4}$ hat Bodewig gemessen; dieselben treten dimorph, monoklin und rhombisch auf. Die früheren Angaben, dass die wässrige Lösung sich

---

1) Berl. Ber. **18**, 1340.
2) Aus Med. Centr. Ztg. 1880 in Arch. Pharm. [3] **17**, 363.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 543.
4) Berl. Ber. **18**, 252.

durch Hinzufügen von Wasser trübt und dass das salzsaure Salz beim Eindampfen sich rothviolett färbt, widerruft L. als irrig.

Datura Strammonium enthält nach L. [1]) ebenfalls zwei Alkaloïde, die er wieder als schweres und leichtes unterscheidet und zwar herrscht im Gegensatz zur Belladonna das leichte wesentlich vor. Das schwere »*Daturin*« ist schwerer löslich, schmilzt bei 113,5 bis 114° und ist als Gemenge von Atropin und Hyoscyamin zu betrachten. Die Identität von Daturin mit Hyoscyamin erwähnt L. [2]) kurz, während Ernst Schmidt [3]) den ausführlichen Nachweis liefert, dass Atropin und Daturin den Schmp. 114—115°, die Linksdrehung, die allgemeinen Reactionen, die Eigenschaften der Salze und die Zersetzungsproducte gemeinschaftlich haben. Diese Thatsache findet nach L. [4]) darin ihre Erklärung, dass durch mehrfaches Umkrystallisiren des schweren Daturins aus verdünntem Alkohol schliesslich reines Atropin isolirt wird. Ladenburg [5]) hat mit G. Meyer aus dem Daturin das bei 159° schmelzende *Hyoscyamingold* isolirt und aus diesem eine bei 105—108° schmelzende Base, die für identisch mit dem bei 108,5° schmelzenden Hyoscyamin erkannt wurde, wodurch die früher behauptete Identität beider bestätigt wurde. Nach den neuern Anschauungen L.'s ist aber dieses mit Hyoscyamin identische Daturin das »leichte« Daturin, das nach dem Gesagten auch einen Bestandtheil des »schweren« bildet.

Hyoscyamus niger enthält ebenfalls zwei Alkaloïde, als krystallinisches und amorphes Hyoscyamin zu unterscheiden. Das krystallinische, kurzweg Hyoscyamin [6]) genannte, unterscheidet sich von dem Atropin namentlich durch sein bei 159° schmelzendes, in glänzenden Blättern krystallisirendes Goldsalz, das in kochendem Wasser nicht schmilzt, während das glanzlose Goldsalz des Atropins in siedendem Wasser schmilzt (Schmp. 135—137° ?). Hyoscyamin schmilzt bei 108,5°, Atropin bei 113,5—114,5°. Hyoscyamin scheidet sich aus seinen Lösungen bisweilen als Gallerte ab und ist nur in kleinen Nadeln krystallisirt zu erhalten. Die mydriatische Wirkung ist im Allgemeinen mit der des Atropins identisch, in gewissen Fällen aber etwas verschieden (vgl. Duboisin). Zur nähern Kenntniss des Hyoscyamins hat Ladenburg [7]) auch einige Spaltungsproducte desselben untersucht. Die Zersetzung mit Aetzbaryt und Behandlung mit Salzsäure lieferte die bei 116—117° schmelzende

1) Berl. Ber. 18, 909.
2) Berl. Ber. 18, 256.
3) Berl. Ber. 18, 370.
4) Berl. Ber. 18, 910.
5) Berl. Ber. 18, 380.
6) Berl. Ber. 18, 109, 254, 607.
7) Berl. Ber. 18, 110, 254.

Hyoscinsäure, aus der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoësäure erhalten wurde. Kochen mit einer concentrirten Lösung von Aetzbaryt und Fällen mit Salzsäure lieferte die bei 105—106° schmelzende Atropasäure. Alle diese Eigenschaften kommen auch der Tropasäure zu. Das durch Zerlegung von Hyoscyamin mittelst Aetzbaryt erhaltene Hyoscin Höhn und Reichardt's siedet bei 229°, wie auch das Tropin; auch die Platinsalze liefern nach Messungen von Bodewig [1]) identische Krystalle. Ein aus Daturin gewonnenes Präparat bildete grosse, schöne, wasserhelle Krystalle, die bei 62° schmolzen und hierdurch die Identität mit Tropin bestätigten. Es war somit die Identität der Spaltungsproducte und durch Verwandlung von Hyoscyamin in Atropin mittelst dieser (vgl. Atropin) mindestens die Isomerie beider Alkaloïde erwiesen. Ladenburg betrachtet jetzt Hyoscyamin und »leichtes« Atropin als identisch (vgl. oben). Aus dem »amorphen« Hyoscyamin erhielt A. Ladenburg [2]) ein bei 196—198° schmelzendes Goldsalz, aus welchem eine syrupförmige, unkrystallisirbare Base abgeschieden wurde, von der das Pikrat und Platinsalz dargestellt wurden. Die Spaltung des amorphen Hyoscyamins oder »Hyoscins« wie Ladenburg diese Base nun benannt hat, mittelst Barytwasser lieferte Tropasäure und eine bei 241—243° siedende, von Tropin verschiedene Base, die eine sehr hygroskopische, weisse Krystallmasse darstellte und von L. Pseudotropin genannt wurde. Auch die von v. Lasaulx vorgenommene Krystallmessung des Platinsalzes bestätigte die Verschiedenheit vom Tropin. Die qualitativen Reactionen des Hyoscins sind denen des Hyoscyamins sehr ähnlich, die mydriatische Wirkung nach Völkers der des Atropins sehr analog und mindestens ebenso stark.

In *Duboisia myoporoides*, einer australischen Pflanze, wird von Ladenburg [3]) nur *ein* Alkaloïd, das *Duboisin*, angenommen. Dasselbe bildet eine gut krystallisirte, ziemlich harte Masse vom Schmp. 106,5°, die qualitativen Reactionen sind mit denen des Hyoscyamins identisch, so dass L. die Identität von Duboisin und Hyoscyamin annimmt. Die mydriatische Wirkung des Duboisins (Hyoscyamins) ist der des Atropins sehr ähnlich, doch wird es in Fällen von Idiosynkrasie oder zu grosser Empfindlichkeit gegen Atropin mit Vortheil gebraucht, zeigt also einige Verschiedenheit der Wirkung. Um es kurz zusammenzufassen, enthalten also nach

---

1) Berl. Ber. 18, 607.
2) Berl. Ber. 18, 1549.
3) Berl. Ber. 18, 257, 911.

Ladenburg folgende Pflanzen die nachbenannten Alkaloïde (die Synonyma sind in Klammern beigesetzt): 1) Atropa Belladonna: a) Atropin (schweres A.); b) Hyoscyamin (leichtes Atropin); [c) Belladonnin, ? Kraut s. oben Ref.] 2) Datura Stramonium: a) Atropin (Atr. mit Hyoscyamin = schweres Daturin); b) Hyoscyamin (leichtes Daturin). 3) Hyoscyamus niger: a) Hyoscyamin (krystallinisches H.); b) Hyoscin (amorphes Hyoscyamin). 4) Duboisia myoporoides: Hyoscyamin (Duboisin).

Das Alkaloïd von *Baptisia tinctoria* erhielt Francis V. Greene [1]) auf verschiedenen Wegen aus der gepulverten Wurzel als nadelförmige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in Benzol und Chloroform unlösliche Krystalle, die in einzelnen Fällen vollkommene Octaëder darstellten.

Cocaïn kann aus den Blättern durch Ausziehen mit Alkohol, Fällen mit Kalk, Eindampfen, Sättigen mit Kaliumcarbonat und Ausziehen mit Aether erhalten werden. Nach dem Entfärben mit Thierkohle stellt das Cocaïn kleine, farb- und geruchlose, prismatische Krystalle von bitterm Geschmack dar, die auf der Zunge ein beissendes und betäubendes Gefühl hervorrufen. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform und auch in Wasser löslich. Die Wirkung ist erregend, in grössern Gaben betäubend. (F. Shull [2])).

Das von H. Schiff durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf normalen Butylaldehyd erhaltene *Paraconiin*, bildet sich nach Arthur Michael und Charles Gundelach [3]) leichter durch Erhitzen von normalem Butylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° während 6 Stunden. Wählt man statt des letztern eine alkoholische Lösung von Methylamin, so resultirt eine mit dem natürlichen Methylconiin allem Anscheine nach identische Base. Als wahrscheinliche Constitutionsformel für das Coniin nehmen Verff. auf Grund ihrer bisherigen Versuche die folgende an

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \quad \rangle NH \\ CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C \end{array}$$

Da das Methylconiin eine tertiäre Base ist, so muss in ihm der Aminwasserstoff der obigen Formel durch Methyl ersetzt sein. Bewahrheitet sich die Identität der neuen Base mit Methylconiin, so ist damit zum ersten Male ein Alkaloïd künstlich erhalten, indem das natürliche rohe Coniin auch die Methylverbindung enthält. Die Darstellung des Coniins aus letzterer wird versucht.

---

1) Arch. Pharm. [3] 17, 144.
2) Arch. Pharm. [3] 16, 71.
3) Amer. Ch. J. 2, 171.

Ueber die physiologische Wirkung von *Conium maculatum*. Bochefontaine [1]).

Aus den Früchten der Hundspetersilie (Aethusa Cynapium) erhielt W. Bernhardt [2]) durch Destillation mit Kalkmilch eine rothgelbe, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und penetrantem, widrigem, ranzig-thranigem Geruche. Dieses noch nicht näher untersuchte Oel scheint mit dem *Cynapin* von Ficinus und dem flüchtigen Alkaloïd, das Walz aus dieser Pflanze erhielt, identisch zu sein.

In der Ditarinde nimmt O. Hesse [3]) ausser den schon früher von ihm [4]) beschriebenen Alkaloïden *Ditamin* und *Echitamin* noch ein drittes, das *Echitenin* an. Zur früher gegebenen Charakteristik der beiden ersten werden jetzt noch einige Zusätze gemacht. Die Formel des Ditamins ergibt sich aus dem Platinsalze als $C^{16}H^{19}NO^2$; als Unterschied desselben von dem Echitamin ist zu erwähnen, dass die concentrirte essigsaure Lösung des Ditamins auf Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure vollkommen klar bleibt, während sich in der entsprechenden Lösung des Echitamins in Bälde ein dichter krystallinischer Niederschlag bildet. Für die Gewinnung des Echitamins nach Abscheidung des Ditamins zieht H. seine jetzige Darstellungsweise der früher von ihm gebrauchten bedeutend vor. Hiernach wird die alkalische Lösung mit Essigsäure oder H^2SO^4 neutralisirt und vorsichtig auf $^1/_{15}$—$^1/_{20}$ vom Gewicht der Rinde eingedampft, sodann mit Salzsäure versetzt und durch Kochsalz eine harzige Masse gefällt. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wird das Chlorhydrat als weisses, krystallinisches Pulver erhalten, aus dem durch Zersetzen mit Kalihydrat und Ausschütteln mit Aether oder Chloroform die freie Base erhalten wird. Dieselbe bildet, aus Alkohol oder wässrigem Aceton krystallisirt, dicke, schief abgestumpfte, glasglänzende Prismen der Formel $C^{22}H^{28}N^2O^4 + 4H^2O$, von welchen Wassermolekülen drei bei 80° im Vacuum entweichen, das vierte erst bei 105°. Dasselbe verleiht dem in getrocknetem Zustande fast neutralen Echitamin die Eigenschaften einer starken Base, so dass H. demselben die Rolle des Wassers im Ammoniumhydroxyd zutheilt und demgemäss das Echitaminhydrat als Echitammoniumhydroxyd bezeichnet. Das aus Aether oder Chloroform in amorphem Zustande erhaltene

1) Compt. rend. 91, 579.
2) Arch. Pharm. [3] 16, 117.
3) Ann. Ch. 203, 144.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 394; vgl. auch 1878, 497.

Echitammoniumhydroxyd schmilzt bei 206° (uncorr.) unter Zersetzung und dreht die Polarisationsebene nach links. Die Lösung in Salpetersäure ist, wie auch die des Chlorids erst purpurroth, dann grün, die in concentrirter Schwefelsäure intensiv purpurroth, bald verblassend. Die Base fällt Metallsalze und treibt nicht allein Ammonium, sondern auch Natrium und Kalium aus ihren Chloriden aus: es ist das stärkste basische Alkaloïd, das bis jetzt bekannt ist. Echitammoniumchlorid, $C^{22}H^{28}N^2O^4 \cdot HCl$, farblose, glänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in concentrirter HCl, mit derselben eine prächtig purpurrothe Färbung gebend. Das Platindoppelsalz mit 3 H^2O ist ein gelber, flockiger, schwer löslicher, das Goldsalz ein bräunlich gelber, amorpher Niederschlag. Echitammoniumbromid, farblose Prismen mit 2 Mol. H^2O und das Jodid, derbe farblose Prismen oder grosse, flächenreiche Tafeln, sind beide schwer löslich. Das Rhodanid bildet fast unlösliche, farblose Prismen, das Bicarbonat, $C^{22}H^{28}N^2O^4 \cdot H^2CO^3 + 1^1/_2\ H^2O$, verliert sein Wasser im Exsiccator, die Kohlensäure bei 100—110°. Das Oxalat ist sehr leicht in Wasser, schwer in absolutem Weingeist löslich, das Sulfat äusserst leicht in Wasser, das Tartrat sehr leicht in Weingeist, schwerer in Wasser löslich; das Acetat, Benzoat und Salicylat sind leicht löslich, die beiden letztern amorph, ebenso das Pikrat und Tannat. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Echitamoniumhydroxyds entsteht Oxyechitamin, sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, stark bitter schmeckend und amorphe, unbeständige Salze bildend. Das Echitenin endlich wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Echitamins als bräunliches, stark bitter schmeckendes Pulver erhalten, das über 120° schmilzt. Es löst sich mit röthlich violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure mit Purpurfarbe, die durch Grün in Gelb übergeht. Die Dämpfe der HNO^3 färben das Alkaloïd blaugrün. In Alkohol ist es mit alkalischer Reaction leicht löslich, auch in Chloroform und Aether. Die ziemlich concentrirte Lösung wird durch kaustische Alkalien (auch NH^4OH) und Soda gefällt. Das Platindoppelsalz ist gelb, flockig, das Quecksilbersalz, $(C^{20}H^{27}NO^4 \cdot HCl)^2 \cdot HgCl^2 + 2\ H^2O$, blassgelb, amorph, in Wasser wenig löslich.

Erich Harnack [1]) wendet sich gegen Ausführungen Hesse's [2]), indem er für die Existenz seines *Ditaïns*, dessen Glycosidnatur und Verschiedenheit von Echitamin eintritt. Hierauf erwiedert O.

---

1) Berl. Ber. 18, 1648. 2) Ann. Ch. 203, 167.

Hesse [1]), dass er die von H. behauptete Kupferoxydulausscheidung aus Fehling'scher Lösung zwar auch beobachtet habe, als er sein Echitammoniumchlorid mit Salzsäure bis zum Eintritt der violettrothen Färbung kochte, er könne aber als Grund der Reduction nicht die Bildung von Glykose, sondern nur die unter diesen Bedingungen von ihm mehrfach beobachtete Bildung einer stickstoffhaltigen Base erblicken.

In der Rinde von Alstonia spectabilis (R. Brown), einer auf den Molukken und Sundainseln einheimischen Pflanze, auf Java »*Poelé*« genannt„ konnte O. Hesse [2]) Ditamin, Echitammoniumhydroxyd und Echitenin nachweisen, nebst geringen Mengen eines Alkaloïds, das von Scharlée als *Alstonin* dargestellt wurde, von H. aber zur Vermeidung von Verwechslungen mit dem gleichnamigen Bestandtheile der australischen Alstonie [3]) *Alstonamin* genannt wird. Zu näherer Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Ueber die physiologische Wirkung des *Erythrophlaeïns*. G. Sée und Bochefontaine [4]).

Ueber das *Gardenin*. J. Stenhouse und Charles E. Groves [5]). Schon berichtet [6]).

Zur *Darstellung der Alkaloïde aus den gelben Lupinen* extrahirt man mit salzsäurehaltigem Alkohol, destillirt ab, entfernt das Fett durch Petroläther und schüttelt endlich, nach dem Uebersättigen mit Natronlauge, mit dem gleichen Lösungsmittel aus. Der Gehalt schwankt von 0,215 % (halbreife Pflanze) bis 1,617 % (reife Samen). Krocker [7]).

Durch Kochen des Thiotetrapyridins [8]) mit Salpetersäure erhielten A. Cahours und A. Étard [9]) *Nicotinsäure* (die Carboxypyridinsäure Laiblin's) in weissen, bei 228—229° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen von 10 gr der schwefelhaltigen Base mit 20—25 gr Kupfer in einer Retorte über freiem Feuer entstand unter Austritt des Schwefels eine neue Base, das *Isodipyridin*, $C^{10}H^{10}N^2$, ein schwer bewegliches, schwach gefärbtes Oel vom Sdp. 274—275° und dem spec. Gew. 1,1245. Es riecht champignonähnlich, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid ein in

---

1) Berl. Ber. **13**, 1841.
2) Ann. Ch. **203**, 170.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 497.
4) Compt. rend. **90**, 1366; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1879, 545.
5) Ann. Ch. **200**, 311.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 558.
7) Pharm. Z. Russl. **19**, 600.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 545.
9) Compt. rend. **90**, 275; Bull. soc. chim. **34**, 449; J. pr. Ch. [2] **21**, 383.

glänzenden, tiefrothgelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $(C^{10}H^{10}N^{2}HCl)^{2}\cdot PtCl^{4} + 2\,H^{2}O$. Quecksilberchlorid gibt mit der salzsauren Verbindung ein schwer lösliches, in grünlich-weissen Blättern krystallisirendes Doppelsalz. Analog dem Kupfer wirkt alkoholisches Kali im Rohre bei 180—200° auf Thiotetrapyridin. Durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Nicotinlösung konnten C. und E. dem Nicotin Wasserstoff entziehen und so direkt zu dem Isodipyridin gelangen: $C^{10}H^{14}N^{2} + O^{2} = C^{10}H^{10}N^{2} + 2H^{2}O$; die Umsetzung ist eine nur theilweise. Dämpfe von Nicotin über glühende Porzellanscherben geleitet geben Ströme von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen nebst unzersetztem Nicotin; die fract. Destillation liefert Pyridin, Picolin und ein gegen 171° siedendes Collidin.

Durch Erhitzen von Nicotin mit Brom und Wasser im Rohre bei 120—150° erhielt Richard Laiblin [1]) Krystalle, die er für $C^{10}H^{12}Br^{2}N^{2} + HBr$ hält. Durch Eintragen von 16 gr Nicotin mit 20 gr Wasser in 50 gr Brom, die mit 30 gr Wasser überschichtet waren, und vorsichtiges Erwärmen erhielt L. kleine, rothgelbe Krystalle, die in verdünntes Ammoniak eingetragen wurden. Der entstehende weisse, grobpulverige Niederschlag wurde abfiltrirt und in 50%igem Alkohol bei 60—70° gelöst. Durch Verdampfen erhält man das Bromnicotin, $C^{10}H^{12}N^{2}Br^{2}$, in prachtvollen, langen Nadeln. Die Oxydation des Bromnicotins mittelst Kaliumpermanganat lieferte neben Bromkalium Nicotinsäure, $C^{5}H^{4}N\cdot COOH$, die schon früher durch direkte Oxydation des Nicotins und von Cahours und Étard (s. oben) durch Behandlung des Thiotetrapyridins mit HNO^{3} erhalten wurde.

Auch Cahours und Étard [2]) haben die *Einwirkung von Brom auf Nicotin* untersucht. Das reine Nicotin wurde aus »Tabakessenz«, dem beim Pressen des Kautabaks erhaltenen Safte, dargestellt, und der bei 242° übergehende Antheil verwendet. Die Bromirung nahmen sie, wie auch L, mit dem in Wasser suspendirten Alkaloïd vor und erhielten so ein *Nicotintetrabromid*, $C^{10}H^{14}N^{2}Br^{4}$, in orangerothen Krystallen, ohne Zersetzung löslich in kaltem Wasser, aber bei einer 70° überschreitenden Temperatur Brom abgebend. Durch Auflösen in concentrirter HBr entsteht ein weniger lebhaft gefärbtes Bromhydrat $C^{10}H^{12}Br^{2}N^{2}HBr\cdot Br^{2}$, identisch mit dem von Huber erhaltenen. Ebenso scheinen die Laiblin'schen Verbin-

---

1) Berl. Ber. **18**, 1212; Bull. soc. chim. **34**, 151.

2) Compt. rend. **90**, 1315; Bull. soc. chim. **34**, 457.

dungen, trotz geringer Abweichungen in den Formeln, mit den vorstehenden identisch zu sein.

Das *Pelletierin* (Punicin [1])) findet sich wie Ch. Tanret schon früher mittheilte, zusammen mit drei andern Alkaloïden. Ueber deren Eigenschaften macht er [2]) jetzt weitere Angaben. Zur Trennung der Alkaloïde versetzt man die Lösung derselben mit einem Ueberschuss von Natriumbicarbonat und schüttelt mit Chloroform aus. *Methyl-* und *Pseudopelletierin* gehen in das Chloroform über. Die wässrige Flüssigkeit wird mit Kalilauge versetzt und wieder mit Chloroform geschüttelt, wodurch die beiden andern Alkaloïde der wässrigen Lösung entzogen werden. Zur Trennung des Methyl- und Pseudopelletierins schüttelt man die Chloroformlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser und fällt die Lösung der Sulfate fractionirt mit Natriumbicarbonat. Die Chloroformausschüttelungen der ersten Fällungen enthalten vorwiegend das Methylpelletierin. Leichter gelingt die Trennung der beiden andern Alkaloïde, des *Pelletierins* und *Isopelletierins*, indem beim Stehen der Sulfate an der Luft nur das des Isopelletierins zerfliesst. Das Methylpelletierin, $C^9H^{17}NO$, ist flüssig, bei 12° in 25 Thln. Wasser löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; es siedet bei 215°. Seine Salze sind sehr hygroskopisch, das Chlorhydrat besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 22°$. Das Pseudopelletierin, $C^9H^{15}NO^2$, ist krystallisirt; es wurde schon früher beschrieben. Das Pelletierin, $C^8H^{15}NO$, ist eine farblose Flüssigkeit, die sehr rasch an der Luft Sauerstoff aufnimmt und verharzt. Sein spec. Gew. ist 0,988, es löst sich in 20 Thln. kalten Wassers, in Aether, Alkohol und Chloroform in allen Verhältnissen und mischt sich mit seinem gleichen Gewicht Wasser. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 195°. Das Sulfat hat $[\alpha]_D = -30°$. Die Salze werden beim Erhitzen für sich oder in Lösung unter Verlust eines Theils der Base sauer. Isopelletierin, isomer mit dem vorigen, ist demselben in fast allen Eigenschaften sehr ähnlich, optisch inactiv. Sein Sulfat ist zerfliesslich. Dujardin-Baumez [3]), der »Pelletierin« als Gemenge von vier Alkaloïden α, β, γ, δ (also wohl der obigen) bezeichnet, fand die Wirkung des Sulfats ähnlich der des Curare.

Die Pereirorinde (von Geissospermum Vellosii) enthält nach O. Hesse [4]) *Geissospermin* und *Pereirin*.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 546.
2) Compt. rend. 91, 695.
3) Arch. Pharm. [3] 16, 471.
4) Ann. Ch. 202, 141; Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1878, 498.

In den Blättern von *Cybistas antisyphilitica* (Martius), den Carobablättern, welche früher der Stammpflanze der Pereirorinde zugeschrieben wurden, ist nicht nur kein Alkaloïde der genannten Rinde, sondern überhaupt kein Alkaloïd enthalten. O. Hesse [1]).

Der seither als *Pikrotoxin* betrachtete Körper besteht nach v. Barth und M. Kretschy [2]) aus einem Gemenge von drei Körpern. Der kohlenstoffreichste derselben hat die Formel $C^{15}H^{16}O^{6}$, schmeckt sehr bitter und ist sehr giftig: er wird auch ferner Pikrotoxin genannt. Der zweite Körper der Formel $C^{25}H^{30}O^{12}$, sehr bitter schmeckend, aber nicht giftig, wird als *Pikrotin* bezeichnet. Der dritte, nur in untergeordneter Menge (etwa 2 %) vorhanden, nicht bitter und nicht giftig, heisst nach der Mutterpflanze *Anamirtin*.

Als Stampflanzen der im Handel vorkommenden Folia Jaborandi Pernambuco sind nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Fritz Miller und Fr. Budee [3]) *Pilocarpus pinnatifolius* und *P. Selloanus*, beide in Brasilien einheimisch, zu betrachten. Der Gehalt der Blätter an *Pilocarpin* mag etwa ½ Procent betragen. Das reine Alkaloïd bildet eine dickölige, hellgelbe Flüssigkeit; das salpetersaure Salz ist rein weiss und locker, das Chlorid leicht zerfliesslich und zersetzbar.

Für das *reine Pilocarpin* nehmen Erich Harnack und Hans Meyer [4]) die Formel $C^{11}H^{16}N^{2}O^{2}$ an. Es ist eine tertiäre Base von der Wirkung des Nicotins und demselben sehr nahe stehend, wie sich aus dem Auftreten von Pyridinbasen, die ja auch Zersetzungsproducte des Nicotins sind, in dem rohen Pilocarpin schliessen lässt. Das Platinsalz bildet irisirende, dünne, gelbe Krystalltäfelchen oder warzige, halbkugelige Aggregate, das Goldsalz wird zunächst als $C^{11}H^{16}N^{2}O^{2}HCl + AuCl^{3}$ schön krystallinisch erhalten; Kochen mit Alkohol spaltet HCl ab unter Bildung von $C^{11}H^{16}N^{2}O^{2} + AuCl^{3}$. Reines Pilocarpin liefert mit Kali nach H. und M. kein *Coniin*, sondern nur Trimethylamin, dagegen konnte das von Poehl bei dieser Reaction beobachtete Coniin aus dem rohen Präparate erhalten werden.

In den Jaborandiblättern ist ausser dem Pilocarpin noch ein zweites Alkaloïd enthalten, das die Entdecker Erich Harnack und Hans Meyer [4]) *Jaborin* nennen. Dasselbe ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslich-

1) Ann. Ch. **202**, 150.
2) Wien. Anz. 1880, 2; Wien. Monatsh. **1**, 99.
3) Arch. Pharm. [3] **16**, 14.
4) Ann. Ch. **204**, 67.

keit in Wasser und die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Die Salze lösen sich in Wasser und Alkohol auf, krystallisiren aber nicht, was ihre Reindarstellung und die des freien Alkaloïds bisher unmöglich machte. Die physiologische Wirkung des Jaborins ist die des Atropins. Das Jaborin bildet sich beim Erhitzen von Pilocarpin, was das Vorkommen von Jaborin in manchen Pilocarbinpräparaten und deren dadurch modificirte physiologische Wirkung erklärt. Der sicherste Nachweis des Jaborins neben Pilocarpin beruht auf der Lähmung der Hemmungsapparate des Herzens durch das erstere.

Ueber *Pilocarpin und dessen Nachweis.* Alex. Pöhl [1]). Schon berichtet [2]).

Ueber das *reine Emetin.* v. Podwyssotzki [3]). Schon berichtet [2]).

Darstellung des Pilocarpins aus den Blättern von Pilocarpus officinalis mittelst Phosphormolybdänsäure. A. Pöhl [4]). Trockene Destillation mit Aetznatron lieferte Coniin. Für das Pilocarpin wurde in Uebereinstimmung mit Kinszell die Formel $C^{23}H^{34}N^4O^4$ gefunden, um CH^2 abweichend von der Formel Harnack's und Hans Meyer's.

Aus der Rinde von Aspidosperma Quebracho hat O. Hesse [5]) 0,28 % eines neuen Alkaloïds abgeschieden, das er *Quebrachin* nennt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, wasserfreien Prismen, ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether. Es schmilzt bei 214—216° unter theilweiser Zersetzung; die Zusammensetzung ist $C^{21}H^{26}N^2O^3$. Es ist eine starke Base, die hübsch krystallisirende Salze bildet, von denen einige dargestellt wurden. Mit Schwefelsäure, welche suspendirtes Bleisuperoxyd oder gelöste Molybdänsäure enthält, ebenso beim Zusammenbringen mit Kaliumbichromat und H^2SO^4, gibt das Quebrachin eine prächtig blaue Färbung; die physiologische Wirkung ist erheblich schwächer als die des Strychnins.

Das von Laurent *dargestellte Monochlorstrychnin* und Pelletier's *gechlorte Strychnine* haben Ch. Richet und G. Bouchardat [6]) eingehender untersucht. In eine concentrirte, lauwarme Lösung von Strychninchlorhydrat wurde 1 Mol. Chlor eingeleitet; die Flüssigkeit nahm hierbei eine intensiv rothe Farbe an und gab

1) Z. anal. Ch. **19**, 383.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 546.
3) Zeitschr. anal. Ch. **19**, 481; Pharm. Z. Russl. **19**, 1.
4) Berl. Ber. **13**, 2401 (Ref.); Bull. soc. chim. **34**, 340; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879. 546.
5) Berl. Ber. **13**, 2308.
6) Compt. rend. **91**, 990.

auf Zusatz von Ammoniak ein Gemenge von Strychnin, Monochlorstrychnin und höhern Chlorverbindungen dieser Base. Durch starken Alkohol werden nur die gechlorten Produkte gelöst und aus dieser Lösung durch genaue Neutralisation mit Salzsäure und Abdampfen das Chlorhydrat des Monochlorstrychnins erhalten, das durch Behandeln des Rückstands mit Wasser in Lösung geht und so von den unlöslichen höhern Chlorprodukten getrennt wird. Das durch Ueberführung in das schwerer lösliche, krystallisirende Sulfat gereinigte Monochlorstrychnin, $C^{21}H^{21}ClN^{2}O^{2}$, ist sehr löslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform; aus Alkohol von 50 % ist es krystallisirt zu erhalten. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, bildet ein fast weisses, unlösliches Platindoppelsalz, dreht stark nach links ($[\alpha]_D = -104{,}6^0$ für weingeistige, $-38{,}75^0$ für schwefelsaure Lösung), gibt mit H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ eine purpurrothe, mit HNO^3-haltiger H^2SO^4 eine intensiv kirschrothe Färbung. Einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali führt in Trihydrochlorstrychnin über, ein Umwandlung, die auch das Strychnin erleidet. Das Chlorstrychnin steht in seinen giftigen Wirkungen dem Strychnin selbst sehr nahe. Bei längerem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Strychninchlorhydrat setzt sich ein weisser Niederschlag zu Boden, ein Gemenge von Di- und Trichlorstrychnin. Durch Waschen mit angesäuertem Wasser wird das Dichlorstrychnin ausgezogen und das *Trichlorstrychnin*, $C^{21}H^{19}Cl^{3}N^{2}O^{2}$, bleibt zurück. Es krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol in mikroskopischen, sich an der Luft färbenden Krystallen, die unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Aether und Chloroform sind. Es bildet keine Salze und gibt mit H^2SO^4 und $K^2Cr^2O^7$ keine, mit HNO^3-haltiger H^2SO^4 dagegen Purpurfärbung. Kochen mit alkoholischem Kali führt in *Hydrotrichlorstrychnin* über, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien (auch in Ammoniak). Das Trichlorstrychnin und sein Hydroderivat sind fast ohne physiologische Wirkung. Das *Dichlorstrychnin*, aus den sauren Waschwässern durch Ammoniak fällbar, gleicht im Allgemeinen dem Trichlorderivat, ist gleich diesem physiologisch ziemlich indifferent und liefert mit Kali ebenfalls Hydroverbindungen.

Das von Desnoix in der Nux vomica angenommene dritte Alkaloïd, *Igasurin*, ist nach den Untersuchungen von W. A. Shenstone[1]) ein Gemenge von Strychnin und Brucin, woraus sich die von denen der beiden andern etwas abweichenden Eigenschaften

1) Ch. Soc. J. 1880, 235.

des vermeintlichen Alkaloïds erklären. Die Untersuchung eines dem käuflichen Brucin beigemengten »Verseifungsprodukts« ist im Gange.

Im Laub des Eibenbaumes (Taxus baccata) fanden D. Amato und A. Capparelli [1]) ein flüchtiges Alkaloïd neben einer stickstofffreien Substanz, dem *Milossin*. Dieses bildet farblose, sternförmig gruppirte, kleine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 86—87° schmelzen. Das Alkaloïd färbt sich mit concentrirter H^2SO^4 erst gelb, beim Erwärmen rothviolett; $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 geben eine grüne, beim Erwärmen violett werdende Lösung.

Zur Bestimmung des *Theïns im Thee* werden 15 gr Thee wiederholt mit siedendem Wasser extrahirt und das Extract mit 2 gr gebrannter Magnesia und 5 gr gestossenem Glas zur Trockne gebracht. Der fein zerriebene Trockenrückstand wird drei bis vier Mal mit 60 cc Aether behandelt, die nach Entfernung des Aethers bleibenden Krystalle von Theïn mit Chloroform aufgenommen, die Lösung in gewogener Glasschale verdunstet und das Alkaloïd direkt gewogen (Patronillard [2])).

PFLANZENSTOFFE.

NEUTRALE STOFFE.

Durch Elektrolyse von ammoniakhaltigem Wasser mittelst einer positiven Elektrode aus Gaskohle und einer negativen aus Platin gelang A. Millot [3]) die Synthese von Ulminsubstanzen. Die intensiv schwarze Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Säuren einen schwarzen Niederschlag fallen, der mit Thénard's Stickstoffglucose Aehnlichkeit zeigt. Er entwickelt mit concentrirter Kalilauge kein Ammoniak, liefert aber beim Schmelzen mit KOH Cyankalium.

Ueber die Bedeutung der *Humusstoffe* für die Vegetation. Grandeau, O. Pitsch [4]). Nichts wesentlich Neues.

Bildung von *Glycosiden* complicirter Structur. Hugo Schiff [5]).

Ueber das *Aeskulin* und *Aeskuletin* haben C. Liebermann und R. Knietsch [6]) eine grössere Untersuchung begonnen. Es wurden dargestellt: Acetyläskuletin, $C^9H^4O^4(C^2H^3O)^2$, schöne weisse

1) Gaz. ch. it. **10**, 349.
2) C.Bl. 1880, 427.
3) Compt. rend. **90**, 611; Bull. soc. chim. **33**, 262.
4) Dingl. pol. J. **238**, 263.
5) Gaz. ch. it. **10**, 470.
6) Berl. Ber. **13**, 1590.

Nadeln oder sternförmig gruppirte Prismen vom Schmp. 133—134°. Schiff hatte durch Bestimmung der Acetylgruppen mittelst Magnesia drei Acetylgruppen gefunden; er [1]) gibt nun zu, dass seine damaligen Bestimmungen unrichtig waren in Folge einer ihm damals noch nicht bekannten Eigenschaft des Aesculetins, mit Magnesia eine in Wasser lösliche Verbindung zu bilden, während gleichzeitig ein beträchtlicher Theil des Aesculatins in zersetzter Form von der überschüssigen Magnesia zurückgehalten wird. *Tribromäskuletin*, $C^9H^3Br^3O^4$, durch Bromirung einer Lösung von Aeskuletin in heissem Eisessig erhalten, krystallisirt aus Alkohol in schön gelben, langen Nadeln vom Schmp. 240°. Die Acetylirung liefert das in schön weissen, langen, feinen Nadeln vom Schmp. 180—182° krystallisirende *Tribromdiacetäskulin*. Dieselbe Verbindung wird durch Bromirung des Diacetyläskulins erhalten. Die Spaltung des Aeskulins mittelst Schwefelsäure, durch Bestimmung des Traubenzuckers von Rochleder bestätigt, wurde durch Bestimmung des Aeskuletins controlirt und mit der Gleichung $C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^9H^6O^4 + C^6H^{12}O^6$ in Uebereinstimmung gefunden. Beim Krystallisiren aus Wasser hat das Aeskulin die Zusammensetzung $C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2}H^2O$ und verliert dieses Wasser bei 120—130°. *Dibromäskulin*, $C^{15}H^{14}Br^2O^9$, erhält man durch Bromirung des Aeskulins in Eisessig in kleinen Nädelchen, die fast nur in Alkohol etwas löslich sind; es hat den Schmp. 193—195°. *Dibrompentaacetäskulin*, $C^{15}H^9(C^2H^3O)^5Br^2O^9$, durch Acetylirung der vorigen Verbindung in kleinen Nädelchen oder als weisse, bei 203—206° schmelzende Krystallmasse zu erhalten. Die Spaltung durch concentrirte Schwefelsäure lieferte das erwartete *Dibromäskuletin*, $C^9H^4Br^2O^4$, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 233°. Die Acetylirung dieser letzteren Verbindung ergab *Dibromdiacetäskuletin*, feine, weisse, bei 177° schmelzende Nadeln. Die Behandlung von Aeskuletin mit saurem Natriumsulfit lieferte die schon von Rochleder erhaltene Substanz in atlasglänzenden Nädelchen, die Verff. für $C^9H^8O^4 \cdot NaHSO^3$ zu halten geneigt sind.

Unter den Röstprodukten des *Kaffee's* fand Oscar Bernheimer [2]) neben Caffeïn und den festen Fettsäuren des Kaffee's einen neuen Körper in Form eines schweren, an der Luft gelb werdenden Oeles, das als Träger des Kaffeearoma's zu betrachten ist und das er »*Caffëol*« nennt. Demselben kommt die empirische

---

1) Berl. Ber. 18, 1950.

2) Wien. Anz. 1880, 92; Wien. Monatsh. 1, 456.

Formel $C^8H^{10}O^2$ zu; da als Reactionsprodukt bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali Salicylsäure auftritt, so ist der Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein Methylderivat des Saligenins aufzufassen. In geringerer Menge fanden sich Hydrochinon, Methylamin und Pyrrol, dagegen nicht das von Bibra beobachtete Brenzcatechin, wohl weil die Rösttemperatur niedriger gehalten wurde und so die Kaffeegerbsäure noch unverändert blieb.

J. Habermann [1]) hat seine Untersuchungen über das *Glycyrrhizin* [2]) fortgesetzt. Er untersuchte zunächst die Zersetzungsprodukte der Glycyrrhizinsäure und erhielt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Parazuckersäure und Glycyrretin; Zucker wurde unter den Spaltungsprodukten nicht aufgefunden. Die freie Säure stellt eine ziemlich stark gefärbte, gummiartige Masse dar, die stark hygroskopisch, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist; ihre wässrige Lösung reducirt alkalische Kupferlösung. Das saure parazuckersaure Kalium, ebenso das entsprechende Kalk-, Cadmium- und Zinksalz, stellen amorphe, theilweise harzige, leicht lösliche Massen dar. Von neutralen Salzen wurde das Kaliumsalz und das Bariumsalz, $C^6H^8O^8Ba$, dargestellt, die beide ebenfalls amorph sind, im Gegensatz zu denen der gewöhnlichen Zuckersäure. — H. hat ferner als Bestandtheile des käuflichen Glycyrrhizin ammoniacale ausser der Glycyrrhizinsäure noch ermittelt: a) das amorphe Glycyrrhizinbitter, eine intensiv bitter schmeckende Substanz, welche Stickstoff enthält und sich im käuflichen Präparate allem Anschein nach nur in untergeordneter Menge findet und b) das dunkelbraune, in Alkohol und alkalisch reagirender, wässriger Flüssigkeit mit sattgelber Farbe lösliche Glycyrrhizinharz, das beim Schmelzen mit Aetzkali neben einer harzigen Ausscheidung verschiedene flüchtige Fettsäuren und Paraoxybenzoësäure liefert. Dem Glycyrrhizinbitter kommt die Formel $C^{36}H^{57}NO^{13}$ zu; allem Anschein nach ist es eine mehrbasische schwache Säure. Die Spaltung der Glycyrrhizinsäure lässt sich, wenn man nur Glycyrretin und Parazuckersäure ins Auge fasst, veranschaulichen durch die Formel:

$$\underset{\text{Glycyrrhizinsäure}}{C^{44}H^{63}NO^{18}} + 2H^2O = \underset{\text{Glycyrretin}}{C^{32}H^{47}NO^4} + \underset{\text{Parazuckersäure}}{2\,C^6H^{10}O^8}.$$

Zur Reindarstellung des Glycyrretins wurde das Rohprodukt in Eisessig gelöst und durch Zusatz von heissem Wasser ausgefällt. Oder es wurde erst in Alkohol gelöst, mit Bleizucker gefällt, ent-

1) C.Bl. 1880, 253, 267, 282; Wien. Ber. 80, 731.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 518.

bleit und dann mit Eisessig wie oben behandelt. Das gereinigte Glycyrrhizin stellt ein kreideweisses, geschmackloses Pulver dar, das unter dem Mikroskop als aus durchsichtigen Krystallblättchen bestehend erscheint. Es löst sich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasserzusatz wieder gefällt. Bei 200° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen bräunt und zersetzt. Beim Verschmelzen mit Aetzkali bildete sich, im Gegensatze zu den Beobachtungen Weselsky's und Benedict's, keine Paraoxybenzoësäure. Dieser Widerspruch erklärt sich am natürlichsten aus der Unreinheit des von den Genannten verwendeten Präparats. Zur nähern Charakteristik des Glycyrretins wurden mehrere Derivate desselben dargestellt: *Diacetylglycyrretin*, ein bei 217° schmelzender, in Alkohol und Eisessig löslicher, undeutlich krystallisirender Körper von der Formel $C^{32}H^{45}NO^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. *Mononitroglycyrretin* aus Glycyrretin, zweckmässig in Eisessig gelöst, und concentrirter Salpetersäure; ein weisses, amorphes Pulver, löslich in Alkohol und Eisesssig, beim Erhitzen sich entzündend und ruhig verbrennend. Durch Einwirkung von Brom in Eisessig entsteht *Tetrabromglycyrretin*, $C^{32}H^{48}Br^{4}NO^{4}$, ein krystallinisches, farbloses Pulver, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Chloroform. Versuche, noch andere Derivate darzustellen, gaben kein befriedigendes Resultat.

Der im Süden Europa's wild wachsende *Hopfen* zeichnet sich nach Tschech [1]) durch einen hohen Tanningehalt (5—8 %) vor dem cultivirten aus; der Gehalt an Lupulin und Hopfenöl beträgt dagegen nur etwa 1/8 von dem des cultivirten.

Den *Bitterstoff des Hopfens* untersuchte Max Issleib [2]). Er schied denselben aus dem kalten wässrigen Auszuge des Hopfens oder besser des Lupulins durch Maceration mit Thierkohle, Auskochen der Kohle mit Weingeist, Abdampfen, Aufnehmen mit Wasser und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether. Die Ausbeute aus Hopfen betrug nur 0,004 %, die aus Lupulin 0,11 %. Der reine Bitterstoff, der somit vorzugsweise im Lupulin seinen Sitz hat, stellt eine hellgelbe, extractdicke Masse dar, die sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Aether aber leicht löst; Versuche der Krystallisation schlugen fehl. Der Geschmack ist ein sehr intensives, angenehmes Bitter, der Geruch sehr aromatisch, hopfenähnlich. Der Bitterstoff

1) Bull. soc. chim. **34**, 346. 2) Arch. Pharm. [3] **16**, 345.

ist stickstofffrei, die Lösung zeigt keine der allgemeinen Alkaloïdreactionen. Verdünnte Säuren spalten, doch lässt sich kein Zucker als Spaltungsprodukt nachweisen; Alkalien lösen mit intensiv gelber Farbe. Die Elementaranalyse ergibt die Formel $C^{29}H^{46}O^{10}$. Als Produkte der Säurespaltung wurde ein Harz *Lupuliretin*, $C^{10}H^{14}O^{4}$, und eine Säure, *Lupulinsäure*, letztere als Bariumsalz, $C^{48}H^{90}BaO^{24} = C^{48}H^{80}BaO^{19} + 5H^{2}O$, isolirt. Die Untersuchung des Hopfenharzes und -Oeles ergab ferner, dass das Lupuliretin sich aus dem Harze durch Wasseraufnahme ableiten lässt, während das Harz aus dem Hopfenöle durch Oxydation entsteht. Weitere Oxydation liefert einen in Aether unlöslichen Körper $C^{10}H^{18}O^{6}$.

Laurelin ist ein, je nach der Behandlung, gelber, rother oder scharlachrother Farbstoff, den W. H. Gregg [1]) aus dem Campher erhalten hat und der namentlich durch seine grosse Beständigkeit werthvoll sein soll; Darstellungsweise nicht angegeben.

Das aus Thalictrum macrocarpum erhaltene *Thalictrin* [2]) nennen M. Hanriot und E. Doassans [3]), um Verwechslungen zu vermeiden, jetzt *Macrocarpin*. Es wurde erhalten durch Ausziehen der getrockneten und pulverisirten Wurzeln der gen. Pflanze mit kaltem Alkohol und Verdunsten des Alkohols im Vacuum. Der Rückstand wird zunächst durch Aether von Harz befreit, sodann mit Alkohol aufgenommen, durch Wasser ausgefällt und dies Verfahren wiederholt. Das Macrocarpin stellt gelbe, lange Nadeln dar, die in Wasser, Aethyl- und Amylalkohol, namentlich in der Wärme, löslich, in Aether unlöslich sind und Fehling'sche Lösung nicht reduciren; die Reaction ist neutral. Aus einem noch unreinen Macrocarpin erhielt E. Doassans [4]) durch Ausziehen mit Aether eine in farblosen, strahligen Krystallen auftretende Substanz von den allgemeinen Reactionen der Alkaloïde und gleich diesen wohl charakterisirte Salze bildend; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. D. nennt diese, in ihrer Wirkung dem Aconitin nahestehende, Base Thalictrin.

Die Samen von Phytolacca decandra enthalten einen krystallisirbaren, geschmack- und geruchlosen, in Wasser unlöslichen Körper, das *Phytolaccin*. Es ist gegen verdünnte und schwächere concentrirte Säuren beständig, in Alkohol löslich, aus welcher Lösung es durch Wasser weiss gefällt wird. Es ist stickstofffrei, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne Rückstand (Claussen [5])).

---

1) Arch. Pharm. [3] **17**, 394.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 549.
3) Bull. soc. chim. **34**, 83.
4) Bull. soc. chim. **34**, 85.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 130.

Ueber *Podophyllin*. Icilio Guaresci [1]). Schon besprochen [2]).

Versuche mit *Vanillin* und mit alkoholischem Vanilleextract ergaben die völlige Unschädlichkeit beider auf den thierischen Organismus noch in relativ sehr starken Dosen; die Ausscheidung des Vanillins mit dem Harn geschieht nur spurweise als Aethersäure des Vanillins, die Hauptmenge wird als Aethersäure der als Umwandlungsprodukt auftretenden Vanillesäure entleert. (C. Preusse [3]).)

In den bittern Früchten der Simaba Waldivia, einer Simarubee Columbiens, fand Ch. Tanret [4]) einen Bitterstoff, das *Waldivin*, der durch Behandlung des Weingeistauszuges mit Chloroform erhalten wird. Das Waldivin besitzt die Zusammensetzung $C^{18}H^{24}O^{10} + 2^{1}/_{2}H^{2}O$, krystallisirt in hexagonalen Prismen, verliert bei 110° sein Wasser und schmilzt unter Färbung bei 230°. Es ist wenig in kaltem Wasser löslich, eine schäumende Lösung gebend, leichter in angesäuertem, reichlich in Chloroform, unlöslich in Aether. Es ist optisch inactiv, von ausserordentlich bitterem Geschmack; Alkalien lösen, wobei die Bitterkeit verschwindet und Linksdrehung auftritt. Verf hält das von Levy 1851 aus Simaba Cedron erhaltene *Cedrin* für identisch mit Waldivin, indem er glaubt, dass L. unter seinen Cedronfrüchten solche von S. Waldivia hatte.

SÄUREN.

Abiëtinsäure erhielt W. Kelbe [5]) aus dem in Natronlauge löslichen Theile des rohen Harzöls durch Zersetzung der Harzseife mit Salzsäure. Die krystallographische Untersuchung der triklinen Krystalle führte Wulf aus. Den Schmp. fand K. in Uebereinstimmung mit Maly bei 165°, während O. Emmerling [6]) 139° angibt. Die Salze der Abiëtinsäure quellen in Aether auf, sind aber darin unlöslich. Das rohe Natriumsalz (Harzseife) vermag in wässriger Lösung grosse Mengen von Harzöl zu lösen, die erst nach dem Trocknen durch Aether völlig entfernt werden können.

Die von Wöhler als Oxydationsprodukt des Cotarnins erhaltene *Apophyllensäure* stellt man nach E. v. Gerichten [7]) zweckmässig folgendermassen dar: 10 gr Cotarnin werden mit 10 gr concentrirter Salpetersäure und 30 gr Wasser gekocht, bis in einer Probe durch

1) Gaz. ch. it. **10**, 16.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 567.
3) Z. phys. Ch. **4**, 209.
4) Compt. rend. **91**, 886.
5) Berl. Ber. **18**, 888.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 518.
7) Berl. Ber. **18**, 1635.

Kalilauge kein Cotarnin mehr gefällt wird, und nach dem Abkühlen mit Alkohol und Aether bis zur leichten Trübung versetzt. Die auskrystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren gereinigt; sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt nach v. G. bei 241 bis 242°, während Anderson 205° angibt. Die Säure ist einbasisch wie schon A. fand. Beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,185 auf 240—250° im Rohre spaltet die Säure Methyl ab, und es entsteht eine neue stickstoffhaltige Säure. Dieselbe krystallisirt in kleinen derben Prismen, ist schwer in heissem Wasser und Aether löslich, leichter in Alkohol. Sie sublimirt beim Erhitzen unter Zersetzung; das Schmelzen beginnt ebenfalls unter Zersetzung bei 250°, ist aber erst bei 266—268° beendet. Bleiacetat und Silbernitrat fällen die wässrige Lösung. Kupferacetat zeigt charakteristisches Verhalten; die klare Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich aber beim Erkalten wieder, nach längerem Kochen scheidet sich aber ein unlösliches Kupfersalz aus; dasselbe ist zur Reinigung der Säure sehr zweckmässig. Die Säure ist zweibasisch, das Silbersalz ergab die Zusammensetzung $C^7H^3NO^4Ag^2$, auch Ba- und Ca-Salz wurden analysirt. Eisenvitriollösung gibt keine Färbung, beim Erhitzen mit Natronkalk tritt ein intensiver Pyridingeruch auf. Die Säure scheint demnach eine Pyridindicarbonsäure $C^5H^3N(COOH)^2$ zu sein und identisch mit derjenigen von Hoogewerff und van Dorp [1]), resp. mit der Cinchomeronsäure Weidel's [2]). Als deren saurer Methylester ist die Apophyllensäure aufzufassen, womit auf die Auffassung der Opiumalkaloïde als Pyridinderivate hingedeutet wird. Im Cotarnin scheinen zwei Methylgruppen vorhanden zu sein, deren eine bei 140°, die zweite bei 240° durch HCl abgespalten wird. Die Cotarninsäure, $C^{11}H^{12}O^6$, von Matthiessen und Foster konnte nicht erhalten werden.

Aus Calycium chrysocephalum, einer gelben Baumflechte, erhielt O. Hesse [3]) durch Ausziehen mit kochendem Ligroïn eine in goldgelben bis orangefarbenen Prismen krystallisirende Substanz, das *Calycin.* Dasselbe ist in kalten Lösungsmitteln schwer, in heissen, namentlich heissem Eisessig, leichter löslich, in Wasser unlöslich. Es schmilzt bei 240° (uncorr.) und sublimirt bei höherer Temperatur in morgenrothen Prismen; die Substanz und die alkoholische Lösung sind geschmacklos und neutral. Die Analyse ergab

1) S. diese.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 533.
3) Berl. Ber. 18, 1816.

die Formel $C^{18}H^{12}O^{5}$. Erhitzen mit Kalilauge spaltete in Alphatoluylsäure und Oxalsäure. Das Calycin steht somit in naher Beziehung zur Vulpinsäure, ist aber ein Anhydrid. Kalium- oder Natriumcarbonatlösung führen beim Erwärmen in Calycinsäure über. Dieselbe stellt isolirt ein in Wasser ziemlich leicht, in Aether leicht lösliches, goldgelbes Harz dar, aus dem sich ohne Schwierigkeit das Calycin regeneriren lässt.

Durch Oxydation von Caryophyllin mittelst Salpetersäure erhielt E. Hjelt [1]) die schon von. Mylius [2]) beschriebene *Caryophyllinsäure.* Mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, bildet das Caryophyllin ein in monoklinen Krystallen erhaltenes Acetylderivat vom Schmp. 184°. Phosphorpentachlorid bildet zwei Chlorprodukte der Formel $C^{40}H^{63}O^{3}Cl$ und $C^{40}H^{63}O^{2}Cl^{3}$. Hj. nimmt daher die Zusammensetzung des Caryophyllins zu $C^{40}H^{64}O^{4}$ an.

Die *Darstellung der Copaivasäure* aus dem Balsam, bez. aus dem aus letzterem zu erhaltenden Copaïvaharze, beschreibt Warren B. Rush [3]).

Ueber die *Vertheilung der Gerbsäure* in den Sumachblättern. H. Macagno [4]).

Durch Behandlung von Eichenlohe mit Alkohol und Eindampfen des alkoholischen Auszugs wird ein Gemenge von Gerbsäure und *Phlobaphen* erhalten. Durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Wasser, Aufnehmen mit Alkohol, Abdampfen und abermalige Behandlung mit Wasser gelingt die Trennung der beiden Körper. Versetzt man die concentrirte Gerbsäurelösung mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein braunrother Körper heraus, während gleichzeitig Zucker gebildet wird. Der braune Körper ist Eichenroth, identisch mit Phlobaphen, wie Böttinger [5]) nachweist.

Die *Gerbsäure der Eichenrinde* durch Behandeln des weingeistigen Auszugs derselben mit Essigäther erhalten, stellt nach C. Etti [6]) ein amorphes, röthlich-weisses Pulver dar von der Formel $C^{17}H^{16}O^{9}$. Durch Erhitzen auf 140° oder Kochen mit verdünnten Säuren wurden drei Anhydride von der Zusammensetzung $C^{34}H^{30}O^{17}$, $C^{34}H^{28}O^{16}$ und $C^{34}H^{26}O^{15}$ erhalten, das erste identisch mit dem natürlichen Eichenrindenphlobaphen, das dritte mit dem Eichenroth Oser's. Erhitzen mit Salzsäure im Rohre lieferte Gallussäure und Eichenroth unter Bildung von Chlormethyl, die trockene Destillation

1) Berl. Ber. **13**, 800.
2) Berl. Ber. **6**, 1053.
3) Arch. Pharm. [3] **17**, 142.
4) Compt. rend. **90**, 230.
5) Ann. Ch. **202**, 269.
6) Wien. Anz. 1880, 61; Wien. Monatsh. **1**, 262.

Brenzkatechin und auch wohl Dimethylbrenzkatechin. Kochen mit Säuren oder Digestion mit Emulsin lieferte keine zuckerartige Substanz, wonach die Säure nicht als Glycosid betrachtet werden kann.

Die *Ratanhiagerbsäure* ist nach den Untersuchungen von A. Raabe [1]) ebenfalls kein Glycosid. R. stellte sich die reine Säure nach 4 Verfahren, am besten nach der von Löwe für die Galläpfelgerbsäure benützten Methode, durch Ausfällen mittelst Clornatrium und Aufnehmen mit Essigäther dar. Die Ratanhiagerbsäure wird so als hellgelbes, leichtes, amorphes, in kaltem Wasser sehr leicht und klar lösliches Pulver erhalten. Aus wässriger Lösung wird die Säure durch Leimlösung und Eiweiss gefällt, Eisenoxydsalze färben grün. Die Säure ist stickstofffrei, die Analysen des Blei- und des Kupfersalzes führen auf die Formel $C^{20}H^{20}O^{9}$. Die Spaltung mit 5 %iger Schwefelsäure im Rohre bei 100° lieferte Ratanhiaroth, aber keinen Zucker, während Willstein einen geringen, Kupfersulfat reducirenden Rückstand erhalten haben will. Die Bildung des Ratanhiaroths aus der Säure scheint durch einfache Wasserabspaltung zu erfolgen, wenigstens hat die Formel $C^{20}H^{18}O^{8}$ grosse Wahrscheinlichkeit. Der in der Wurzel präformirte Farbstoff hat übrigens nicht dieselbe Zusammensetzung wie der durch Spaltung der Säure erhaltene. Die Behandlung mit schmelzendem Kali lieferte aus Säure und Farbstoff Protocatechusäure und Phloroglucin, die trockene Destillation, ebenfalls aus beiden, Brenzcatechin.

In den Früchten von Phytolacca Kämpferi und Ph. decandra fand A. Terreil [2]) eine neue Säure, die *Phytolaccinsäure*. Dieselbe wird aus den Beeren durch Weingeist ausgezogen, der Rückstand dieses Auszugs mit Wasser aufgenommen, durch Bleizucker gefällt und die Säure aus dem Bleisalze durch $H^{2}S$ abgeschieden. Sie bildet ein durchsichtiges, gelbbraunes Gummi, sehr löslich in Wasser und starkem Alkohol, sehr wenig in Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und gelatinirt nach dem Ansäuern mit HCl oder $H^{2}SO^{4}$ beim Erhitzen. Die gallertige Säure wird durch Alkalien gelöst und aus ihren Lösungen durch Säuren wieder gallertig gefällt. Die Säure reducirt Silbernitrat beim Erhitzen, gibt mit neutraler Silberlösung einen gelblichen Niederschlag, fällt $BaCl^{2}$ nur in ammoniakalischer Lösung, Kalksalze auch da nicht.

Aus der aus Cetraria vulpina dargestellten *Vulpinsäure*, deren

1) Pharm. Z. Russl. **19**, 577.

2) Compt. rend. **91**, 856; Bull. soc. chim. **34**, 676.

genauer Schmp. zu 148° bestimmt wurde, erhielt A. Spiegel [1]) eine zweibasische Säure, die *Pulvinsäure*. Durch Erhitzen der Vulpinsäure über 200° wird das Pulvinsäureanhydrid, $C^{18}H^{10}O^{4}$, neben Methylalkohol erhalten. Das Anhydrid krystallisirt aus Benzol in kurzen, spitzen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 120—121°, bei höherer Temperatur sublimirt es in langen Nadeln. Mit Metallalkylaten vereinigt es sich unter Bildung von alkylpulvinsauren Salzen. Die Pulvinsäure, $C^{18}H^{12}O^{5}$, wird aus dem Anhydrid durch Behandeln mit Natronlauge und Zersetzen mit HCl, oder aus der Vulpinsäure durch Kochen mit Kalkmilch und Ansäuern des Filtrats erhalten. Sie ist aus Benzol in orangefarbenen, derben Blättchen, aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, in gelben derben Prismen zu erhalten, Wasser löst nicht unerhebliche Mengen, die durch Mineralsäuren wieder ausgefällt werden. Schmp. 214 bis 215°, höher erhitzt siedet die Säure unter Bildung von Anhydrid. Von Salzen wurden die des Ag (neutrales und saures), Ba, Ca, Cu und die Alkalisalze dargestellt. *Methylpulvinsäure* oder Vulpinsäure, $C^{19}H^{14}O^{5}$, entsteht beim Lösen des Anhydrids in einer Lösung von KOH in Methylalkohol. Analog wird *Aethylpulvinsäure*, $C^{20}H^{16}O^{5}$, in gelben, spitzen Tafeln vom Schmp. 127—128° erhalten. Beim Erhitzen entsteht Pulvinsäureanhydrid und Aethylalkohol. *Pulvinaminsäure*, $C^{18}H^{13}NO^{4}$, aus Ammoniak und dem Anhydrid, klinorhombische, gelbe Prismen vom Schmp. 220°. *Pulvinsäuredimethyläther*, aus dem neutralen Silbersalz und einer Lösung von Methyljodid in Holzgeist zu erhalten. Farblose kleine Nadeln vom Schmp. 138—139°. *Pulvinsäureacetylmethyläther*, $C^{18}H^{10}O^{5}(C^{2}H^{3}O)(CH^{3})$, durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet fast farblose, atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 156°. Zu weiterer Aufklärung der Constitution der Vulpinsäure hat Spiegel [2]) die aus ersterer entstehende *Oxatolylsäure*, $C^{16}H^{16}O^{3}$, Schmp. 156 bis 157°, näher untersucht, und sie durch Addition von Blausäure zu Dibenzylketon und nachheriges Verseifen des Nitrils synthetisch dargestellt. Die so erhaltene Dibenzylglycolsäure erwies sich identisch mit der Oxatolylsäure, die somit eine diphenylirte *Oxyisobuttersäure*, $(C^{6}H^{5}CH^{2})^{2}_COH_COOH$, ist.

Ueber ein neues *Isomer des Santonins*. S. Cannizzaro und L. Valenti [3]). Santoninsäure (20 gr) mit concentrirter Schwefelsäure (200 gr) 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und in

1) Berl. Ber. 18, 1629.
2) Berl. Ber. 18, 2219.
3) Reale Accad. dei Lincei 1879 3, [3 a]. Sep. Abdr.

Wasser gegossen, liefert nach entsprechender Behandlung und Reinigung einen weissen Körper, der bei 137—138° schmilzt und mit Alkohol und Kali eine rothe Färbung gibt, wie das Santonin; er löst sich langsam in siedendem Wasser, beim Erkalten wieder auskrystallisirend, viel leichter in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab die Formel $C^{15}H^{18}O^{3}$; die neue Verbindung ist ein Anhydrid der Santoninsäure, isomer mit Santonin. Beim Kochen mit Aetznatron bildet sich m-Santonat, aus dem durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether die m-Santoninsäure erhalten wird. Letztere liefert bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure ein Anhydrid vom Schmp. 137°, identisch mit dem aus der Santoninsäure erhaltenen.

Die Darstellung der beiden *isomeren m-Santonine* [1]) gelingt leicht aus dem p-Santonid. 10 gr. p-Santonid werden mit 70 gr Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 10 gr rothem Phosphor am Rückflusskühler gekocht, zur Entfernung eines flüchtigen Oeles Wasserdampf durchgeleitet, hierauf auf $^{1}/_{3}$ eingedampft, mit Wasser verdünnt und nach dem Sättigen mit Natriumcarbonat mit Aether ausgeschüttelt. Die beiden m-Santonine krystallisiren beim Verdunsten des Aetherauszuges neben einander aus und müssen durch Auslesen getrennt werden. Die Eigenschaften wurden schon früher erwähnt; ausser den Monobromderivaten wurden auch Bibromderivate $C^{15}H^{16}Br^{2}O^{3}$ erhalten, von denen das dem bei 160,5° schmelzenden m-Santonin entsprechende bei 184°, das des m-Santonins vom Schmp. 136° bei 186° schmilzt. S. Cannizzaro und G. Carnelutti [2]).

Der von S. Cannizzaro und G. Carnelutti [3]) beim Erhitzen von santoniger und isosantoniger Säure mit Barythydrat beobachtete phenolartige Körper $C^{12}H^{12}O$ wurde von den Verff. jetzt [4]) als *Dimethylnaphtol* charakterisirt. Destillation über Zinkstaub lieferte Dimethylnaphtalin, $C^{12}H^{12}$, bestätigt durch das Pikrinsäure- und Tribromderivat. Die Destillation der santonigen Säure über Zinkstaub liefert als erste Produkte Dimethylnaphtol und Propylen, als secundäres ebenfalls Dimethylnaphtalin, neben einem bei 135—138° siedenden Xylol.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Santoninsäure. Lorenzo Valente [5]). Verf. erhielt hierbei eine schön weisse, in Nadeln

1) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 484.
2) Gaz. ch. it. 10, 461.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 520.
4) Berl. Ber. 18, 1516.
5) Reale Accad. dei Lincei 3, [2a], 1876. Sep. Abdr.

krystallisirende Substanz, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol. Sie schmilzt bei 192 bis 194° unter Zersetzung; ihre Zusammensetzung ergab sich als $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$. Die trockene Destillation dieser Acetylsantoninsäure lieferte Essigsäure und Santoninsäureanhydrid; Natriumcarbonat führte in Acetat und Santonat über. Die von Sestini beobachtete, bei 140° schmelzende und für die Acetylsäure gehaltene Verbindung war nach Verf. ein chlorhaltiger, sehr unbeständiger, nicht rein erhaltener Körper.

Santonsäure in Chloroform gelöst und mit Phosphorpentachlorid erwärmt gibt ein syrupförmiges Reactionsprodukt, das beim Durchleiten von feuchter Luft krystallinische Krusten abscheidet. Dieselben liefern, in Chloroform gelöst und mit Aether ausgefällt, einen Körper der Formel $PO(C^{15}H^{18}O^3Cl)^3$, der bei 198° schmilzt und beim Erhitzen mit Wasser auf 120° im Rohre in Santonsäure, Phosphorsäure und Salzsäure zerfällt. S. Cannizzaro und G. Carnelutti [1]).

Das optische *Drehungsvermögen der Santoninderivate* gedenken G. Carnelutti und R. Nasini [2]) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung zu machen. Von zusammengesetzten Aethern wurden dargestellt: n-Propylsantonat, Sdp. 220°; Isobutylsantonat, fettige Nadeln vom Schmp. 67°; Allylsantonat, glänzende Blättchen, Schmp. 54—55°; Propyl-p-santonat, prächtige, farblose Prismen, Schmp. 113°. Die Versuchsdaten sind in einer Tabelle zusammengestellt. Es resultiren bis jetzt folgende Thatsachen: 1) Die Anhydride, mit Ausnahme des Santonins und des Santonids, sind rechtsdrehend, die Säuren linksdrehend. 2) Zwischen den Methylestern der Santonsäure und p-Santonsäure und ihren Säuren liegt ein Unterschied des Ablenkungswinkels von + 2°, zwischen den darauf folgenden normalen Estern für je CH^2 ein solcher von etwa —0,6°. Der Isobutyläther folgt dieser Regel nicht. 3) Der Santonsäureallylester hat dasselbe moleculare Drehungsvermögen wie der Propylester. 4) Das Krecke'sche Gesetz der multiplen Drehungen gilt allenfalls noch für die Santonine, für die übrigen Substanzen wahrscheinlich nicht. 5) Das spec. Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = +744{,}61$ für das Santonid und $[\alpha]_D = +897{,}25$ für das p-Santonid, ist enorm gross.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *Zucker* bildet sich

1) Gaz. ch. it. 10, 459.

2) Berl. Ber. 13, 2208; Gaz. ch. it. 10, 518.

neben dem in kalter und warmer Natronlauge unlöslichen *Sacchulmin*, $C^{44}H^{38}O^{15}$, und der in kalter Natronlauge löslichen *Sacchulminsäure* eine in heisser Natronlauge lösliche Säure, die *sacchulmige Säure*. Fausto Sestini [1]).

Aus *Viscum album* erhielt B. Pawlewsky [2]) lange monokline Krystalle einer Säure vom Schmp. 101—103°, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Silbersalz verpufft; als einfachste Formel erscheint $(CH^3O^3)OH$.

FARBSTOFFE.

Das aus Anchusa tinctoria gewonnene rohe *Alkannin* lieferte G. Carnelutti und R. Nasini [3]) nach geeigneter Reinigung mittelst Kalilauge und Aether den reinen Farbstoff als dunkelrothbraune, zerreibliche Masse mit metallischem Reflex, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform, von der Zusammensetzung $C^{15}H^{14}O^4$, also um ein O verschieden von dem Santalin Weyermann's und Häffely's ($C^{15}H^{14}O^5$) oder um CH^2 von dem Weidel's ($C^{14}H^{12}O^4$), wie es überhaupt mit Santalin viel Uebereinstimmung zeigt. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferten ein Diacetylderivat $C^{15}H^{12}O^4(C^2H^3O)^2$ in schmutziggelben Körnern. Ammoniakalische Chlorbariumlösung fällt aus einer alkoholischen Lösung von Alkannin ein dunkelblaues Bariumsalz. Salpetersäure, sowie Brom in alkalischer Lösung oxydiren zu Oxal- und Bernsteinsäure.

Als *Reagens auf Magnesiumsalze* benützt F. v. Lepel [4]) die Eigenschaft des *Alkannafarbstoffs*, auf Zusatz eines Magnesiumsalzes einen neuen dunkeln Schatten zwischen d und D des Spectrums zu zeigen. Aehnlich wirken Mangansalze und vielleicht auch die des Fe, Cu, Pb, U. v. L. [5]) erwähnt im Anschlusse hieran, dass eine ganze Anzahl von andern Pflanzenfarbstoffen mit Magnesiumsalzen ein analoges Verhalten zeigen.

Die Analyse des *Chlorophylls* lieferte Rogalski [6]) Zahlen, die mit denen Gautier's gut übereinstimmen. Als Resultat zweier Analysen: C = 73,2; 72,8 %; H = 10,5; 10,25 %; N = 4,14;

1) Gaz. ch. it. **10**, 355.
2) Berl. Ber. **18**, 2406 (Ref.); Bull. soc. chim. **34**, 348.
3) Berl. Ber. **18**, 1514; Gaz. ch. it. **10**, 383.
4) Berl. Ber. **18**, 763.
5) Berl. Ber. **18**, 766.
6) Compt. rend. **90**, 881.

4,14 %; Asche 1,67; 1,64 %. Das Chlorophyll war aus Lolium perenne dargestellt.

R. Sachsse [1]) findet unter den Zersetzungsprodukten des *Chlorophylls* durch Säuren ein Phyllocyanin, eine glycosidähnliche Substanz, eine ölige Substanz und gelbe Farbstoffe. Diese Stoffe entstehen nach S. durch chemische Veränderung des Chlorophyllkerns, während Pringsheim [2]) ähnliche von ihm beobachtete Körper (z. B. Hypochlorin) als präexistirend ansieht.

F. Hoppe-Seyler [3]) hat die Eigenschaften seines *Chlorophyllans* [4]) weiter untersucht. Die Behandlung mit Aetzkali lieferte bei etwa 200° eine sehr geringe Menge einer Ammoniumbase und im Rückstand, neben einem anscheinend stickstoffhaltigen Körper, eine der angesäuerten Lösung durch Aether zu entziehende Säure, die *Dichromatinsäure.* Die Analyse ihres Bariumsalzes führt für die Säure zu der Formel $C^{20}H^{34}O^{3}$; dieselbe ist in ihrer schön purpurrothen, in äusserster Verdünnung noch rosenrothen, ätherischen Lösung durch sehr schöne Spectralerscheinungen ausgezeichnet, bezüglich deren die genauen Angaben der Abh. nachzusehen sind. Die Säure zersetzt sich sehr leicht in ätherischer Lösung unter Abscheidung eines in Aether schwer löslichen, violett-schwarzen Körpers, der die Eigenschaften einer Säure zeigt, aber noch nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Bei dem Zusatz von überschüssiger Säure zur wässrigen Lösung einer Alkaliverbindung der Dichromatinsäure oder beim Schütteln des Barytsalzes mit Aether und verdünnter Salzsäure erhält man eine bläulich-purpurrothe Lösung, aus der ein Körper in Form einer schwarzbraunen Masse mit violettem Metallglanz abgeschieden werden kann. Die Lösung zeigte in ihrem optischen Verhalten auffallende Aehnlichkeit mit dem Hämatoporphyrin H.-S.'s, wesshalb er den neuen Körper *Phylloporphyrin* nennt. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt. Im Anschluss an diese Arbeit wahrt H.-S sein Prioritätsrecht bezüglich des Chlorophyllans gegen Gautier [4]).

Den schon mehrfach dargestellten *Farbstoff der Frasera Walteri Mich.* glaubt Lloyd [5]) rein erhalten zu haben in Form nadeliger, gelber Krystalle, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Schwe-

1) C.Bl. **11**, 741.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 565.
3) Z. phys. Ch. **4**, 193.
4) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 564.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 378 aus Am. J. of Pharm. [4] **10**, 71; Pharm. Z. Russl. **19**, 761.

felkohlenstoff. Sie reagiren auf Lackmus neutral und geben auch sonst weder die Reaction einer Säure, noch die einer Base.

Die Anwendung von *Hämatoxylin* als Indicator geschieht am besten in Form eines alkoholischen Auszugs. Hugo Bornträger[1]) theilt seine Erfahrungen hierüber mit, die die anerkannte Thatsache bestätigen, dass dieses Reagens zwar für manche Zwecke recht brauchbar, einer sehr ausgebreiteten oder alleinigen Anwendung als Indicator aber nicht fähig ist.

Der *Gummilack* von Larrea Mexicana und Acacia gregii, zwei in den Ebenen von Arizona und im südlichen Californien einheimischen Pflanzen, ist nach J. M. Stillmann[2]) mit dem indischen Gummilack in den äussern Eigenschaften übereinstimmend. Eine theilweise Analyse des Lacks von Larrea ergab Harze und andere in Alkohol lösliche Körper 61,7 % und 1,4—3 % Farbstoff, also eine leidliche Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der indischen Waare.

Der Farbstoff der Palmelia cruenta, von seinem Entdecker Phipson[3]) *Palmelin* genannt, hat viel Aehnlichkeit mit Hämoglobin. Er ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, ist dichroisch und gerinnt durch Alkohol, Essigsäure und beim Erwärmen. Auch in andern Punkten glaubt Ph. Uebereihstimmung mit dem Hämoglobin gefunden zu haben.

Die gelben Beeren der *Sumpfbrombeere* (Rubus Chamaemorus) enthalten in ihrem Safte einen Farbstoff, der intensiv und dauernd orangegelb färbt. C. O. Cech[4]).

Die *Rinde* von Xanthoxylum carolinianum wurde von George Havens Colton[5]) untersucht, doch gelang es anscheinend dem Verf. nicht, einen der eigenthümlichen Bestandtheile scharf zu charakterisiren.

Die blaue oder grüne Farbe mancher ätherischen Oele soll von einem blauen Farbstoff, dem *Azulen*, herrühren. Das Azulen, durch fractionirte Destillation aus dem Oel abgeschieden, soll eine blaue, bei 302° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,910 sein; der Dampf ist ebenfalls blau. Die Zusammensetzung soll der Formel $C^{16}H^{24}$

1) Ch. Z. 1880, 407.

2) Amer. Ch. J. **2**, 34; Berl. Ber. **13**, 754.

3) Arch. Pharm. [3] **16**, 50 aus Répert. de Pharm. 1879, 404.

4) J. pr. Ch. [2] **22**, 399; Dingl. pol. J. **238**, 88.

5) Arch. Pharm. [3] **17**, 378 aus Am. J. of Pharm. [4] **10**, 191.

+ H^2O entsprechen. Oxydation verwandelt in ein gelbes Harz, woher die mehr oder weniger grüne Färbung älterer Oele rührt [1]).

HARZE; AETHERISCHE OELE, FETTE.

Ueber das Verhalten des *Ammoniakgummiharzes* bei der Destillation über Zinkstaub. G. L. Ciamician [2]). Schon berichtet [3]).

Das ätherische *Oel* der Barbados-Aloë ist blassgelb, vom spec. Gew. 0,863 und dem Sdp. 266—271°. Der Geruch ist der der Aloë, der Geschmack kühlend. (G. und H. Smith [4]).)

Unterscheidende Reactionen zwischen den beiden *Harzen* der Jalappe, Jalappin und Convolvulin. (Alex. F. Stevenson [5]).)

Stammpflanzen des *Chios-Terpentins*. (X. Lauderer [6]).)

William A. Tilden [7]). Vorläufige Mittheilung über die Bestandtheile der *Harzessenz*.

Ueber die Bestandtheile des *Harzöls*, aus welchem W. Kelbe [8]) das m-Isoxylol dargestellt hat, vgl. Armstrong [9]), Armstrong und Tilden [10]), W. Kelbe [11]). Vorläufig aufgefunden sind in demselben weiter: Säuren aus der Ameisensäurereihe; ein paraffinartiger Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{20}$, Isobuttersäurealdehyd, ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, ein sauerstoffhaltiges, pfeffermünzähnlich riechendes Oel; endlich Toluol.

Zur Feststellung der empirischen Formel des *Catechins* stellten C. Liebermann und Tauchert [12]) einige Acetylderivate desselben dar. Diacetylcatechin, $C^{21}H^{18}(C^2H^3O)^2O^9$, schwach gelblich gefärbte, schöne Nadeln und Säulen vom Schmp. 129—131°. — Dichloracetylcatechin, $C^{21}H^{16}Cl^2(C^2H^3O)^2O^9$, durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des vorigen in Eisessig erhalten, schöne, seideglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 169°. — Monobromacetylcatechin, $C^{21}H^{17}Br(C^2H^3O)^2O^9$, analog erhalten, schneeweisse, asbestähnliche Nadeln vom Schmp. 120°. Die Lösung wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien schön blutroth. Die empirische Formel des Catechins ist somit $C^{21}H^{20}O^9$.

Das *ätherische Oel* von Myroxylon Peruiferum L. F. hat nach

1) Arch. Pharm. [3] **17**, 399.
2) Wien. Ber. **79**, 317.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 565.
4) Arch. Pharm. [3] **17**, 63.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 146 aus New Remedies 1879, p. 361.
6) Pharm. Z Russl. **19**, 686.
7) Berl. Ber. **13**, 1604.
8) Berl. Ber. **13**, 1157.
9) Berl. Ber. **12**, 176.
10) Berl. Ber. **13**, 1548.
11) Berl. Ber. **13**, 1827.
12) Berl. Ber. **13**, 694.

Peckolt [1]) ein spec. Gew. von 0,852 bei 15° und angenehm aromatischen Geruch wie Sassafras. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt in ein stark nach Moschus riechendes Harz.

Das *Palisanderholz* enthält nach A. Terreil und A. Wolff [2]) bis zu 35 % eines schönen schwarzen *Harzes* mit braunem Reflex, glasigem Bruch und braunem Strich. Das spec. Gew. bei 15° ist 1,2662, der Schmp. etwa 95°, der Geruch balsamisch, wie der des Holzes. Es ist sehr löslich in Alkohol, weniger in Aether, Chloroform und CS^2, unlöslich in Wasser. Alkalien lösen unter Braunfärbung; aus dieser Lösung wird das Harz durch Säuren wieder gefällt. Concentrirte H^2SO^4 löst ohne Veränderung mit tief blutrother Färbung, Salpetersäure bildet einen in feinen Nadeln krystallisirenden orangefarbenen Körper. Die Analysen stimmen gut auf die Formel $C^{21}H^{21}O^6$. Durch Ausziehen verschiedener gefärbter Handelshölzer mit Alkohol haben Verff. ähnliche Harze erhalten, die näher untersucht werden sollen.

Prüfung von *Pfeffermünzöl* s. Chloralhydrat.

Aus 30 Kilo *Quajakharz* hat Heinrich Wieser [3]) 140 gr reines *Pyroquajacin* dargestellt und dasselbe genauer untersucht. Aus der Dampfdichte, sowie der Dikalium-, Diacetyl- und Benzoylverbindung ergibt sich für das Pyroquajacin die Formel $C^{18}H^{18}O^3$, in der zwei Sauerstoffatome in Form von Hydroxylen enthalten sind. Destillation mit Zinkstaub lieferte einen neuen Kohlenwasserstoff, das *Quajen,* $C^{12}H^{12}$, und durch Oxydation mit Chromsäure aus diesem ein Chinon, $C^{12}H^{10}O^2$. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Pyroquajacin zunächst ein Dihydroxylderivat $C^{12}H^{12}O^2$, das sich durch eine prachtvoll blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid auszeichnet, beim weitern Schmelzen eine Säure mit rother Eisenreaction. Als nähere Formel für das Pyroquajacin wird $HO\text{-}C^{12}H^{10}\text{-}O\text{-}C^6H^6\text{-}OH$ als wahrscheinlich aufgestellt.

Das *Kaffeeöl* erhielt C. O. Cech [4]) durch Ausziehen von Kaffeebohnen mit Aetheralkohol als grünes, durchsichtiges Oel, aus dem sich beim Stehen einige Krystalle von Caffeïn ausscheiden. Bei jahrelanger Aufbewahrung des Oeles setzen sich auch Krystallmassen fester Fettsäuren ab, doch ist zweifellos auch Oelsäure darin enthalten. Die Ausbeute aus den Bohnen schwankte zwischen 8 und 13 %.

1) Arch. Pharm. [3] **17**, 62 aus Pharm. J. aud Transact. [3] 1880, 602.
2) Bull. soc. chim. **33**, 435.
3) Wien. Anz. 1880, 169; Wien. Monatsh. **1**, 594.
4) J. pr. Ch. [2] **22**, 395.

In dem ätherischen Extracte des *Ingwers* finden sich die wichtigsten Bestandtheile dieses Rhizoms, nämlich ein weisses, krystallinisches Fett, ein weiches rothes Fett, zwei Harzsäuren, ein neutrales Harz, ein flüchtiges Oel und *Gingerol*, dem der Ingwer hauptsächlich seine Wirksamkeit und seinen reizenden Geschmack verdankt. Dasselbe bildet einen halbflüssigen, rothen, intensiv »stechenden« (riechend oder schmeckend oder beides? Ref.) Körper, der sich in allen Ingwersorten, wenn auch in wechselnden Mengen findet. (Tresh [1]).)

Das ätherische *Oel von Onodaphne califnrnica* (Umbellaria s. Laurus c.) ist hellgelb, dünnflüssig. von aromatischem und reizendem Geruch; spec. Gew. 0,94 bei 11°. Es lässt sich in zwei Fractionen zerlegen: Terpinol, $C^{20}H^{32}+H^{2}O$, und Umbellol, $C^{8}H^{12}O$. Letzteres siedet bei 215—216°, ist wasserhell und dünnflüssig und verdünnt von angenehmem, concentrirt von angreifendem Geruche. (J. M. Stillmann [2]).)

Aus den Nadeln des californischen Mammuthbaumes (Sequoia s. Wellingtonia gigantea) erhielten G. Lunge und Th. Steinkauler [3]) einen bei 105° schmelzenden Kohlenwasserstoff, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Durch allmählige Mischung der Eisessiglösung mit Wasser wurde er in weissen Blättchen mit schwacher bläulicher Fluorescenz erhalten, die bei 290 bis 300° siedeten und sehr stark gewürzhaft nach der Mutterpflanze rochen. Der neue Kohlenwasserstoff »*Sequoien*« hat die Formel $C^{13}H^{10}$, ist also isomer mit Fluoren.

Aus Ligustrum lucidum, einem immergrünen Baume, der in der Provinz Ken-chang in China einheimisch ist, wird durch Insecten ein *Wachs* abgeschieden, das durch Auskochen der Zweige mit Wasser gewonnen wird [4]).

Das *fette Oel von Gynocardia odorata* wird in Indien als Chaulmoogra-Oel vielfach gegen Hautkrankheiten angewendet. Es besteht nach Moss [5]) aus einem Gemisch verschiedener Fettsäuren, die theils frei, theils als Glyceride darin enthalten sind. Das ungefähre Verhältniss der Säuren ist: Palmitinsäure 63,6; Gynocardiasäure 11,7; Cocinsäure 2,4; Hypogäasäure 4,0. Die Cocinsäure gehört in die Reihe $C^{n}H^{2n}O^{2}$ zwischen Caprin- und Laurinsäure, die Gynocardiasäure in die Reihe $C^{n}H^{2n-4}O^{2}$; sie ist durch schön

1) Arch. Pharm. [3] 17, 67.
2) Berl. Ber. 18, 629; Arch. Pharm. [3] 17, 62.
3) Berl. Ber. 18, 1656.
4) Dingl. pol. J. 287, 256.
5) Arch. Pharm. [3] 16, 224 aus Pharm. J. and Transact. [3] Nr. 483 p. 251.

grüne Färbung beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure ausgezeichnet.

EIWEISARTIGE PFLANZENSTOFFE. GAEHRUNG, FERMENTE.

Ueber die Krystallisation der *eiweissartigen* Substanzen. A. F. W. Schimper [1]). Sehr vollständige Literaturzusammenstellung, aber fast ausschliesslich botanischer Natur.

Ueber das Vorkommen von *Globulinsubstanzen* in den Kartoffelknollen. Ph. Zöller [2]).

Nach A. Stutzer [3]) lässt sich Kupferoxydhydrat mit Vortheil zur quantitativen *Bestimmung der Proteïnstoffe* neben andern in Pflanzen vorkommenden Eiweissstoffen anwenden. Genauere Angaben über die Methode werden nicht gemacht. Hierzu bemerkt G. Fassbender [4]), dass er die Brauchbarkeit der Methode von St. bestätigen könne. Derselbe gibt ausserdem eine Vorschrift zur Herstellung eines monatelang haltbaren Kupferoxydhydrats. 100 gr Kupfersulfat werden in 5 Liter Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin zugesetzt. Hierauf fällt man mit der genügenden, auf 1,5 Liter verdünnten Menge Natronlauge. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, das im Liter 5 ccm Glycerin enthält, zerrieben und mit reinem Wasser völlig ausgewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird endlich mit wenig Wasser, dem 10 % Glycerin zugesetzt sind, zerrieben und in einem Glase aufbewahrt. Das Glycerin kann beim Gebrauche durch Dekantiren mit Wasser entfernt werden, was aber nicht absolut nöthig ist. Die von Stutzer gemachte Eintheilung der Proteïnstoffe in durch Pepsin und HCl verdauliche und unverdauliche kann nach F. auch auf gewisse thierische Eiweisssubstanzen (getrocknetes Blut, Fischguano) übertragen werden.

Ueber die Bestimmung von *Albuminoïden im Heu.* H. P. Armsby [5]). Die Methode der Extraction mit siedendem Wasser bewirkt eine hinreichend genaue Trennung des Albuminoïd-Stickstoffs im Heu von den andern stickstoffhaltigen Substanzen. Bei grosser Einfachheit der Ausführung bietet sie noch Vortheile gegenüber der Berechnung aus dem Gesammtstickstoffgehalt.

---

1) Groth's Z. **5**, 131; Pogg. Beibl. **8**, 407.
2) Berl. Ber. **18**, 1064.
3) Berl. Ber. **18**, 251.
4) Berl. Ber. **18**, 1821.
5) Amer. Ch. J. **2**, 81.

Die *weingeistige Vergährung* des Zuckers wird nach J. Boussingault [1]) ausserordentlich beschleunigt, wenn die Gährungsprodukte möglichst rasch aus der Flüssigkeit entfernt werden, was durch Evacuiren bei 40° erreicht wird. Die Grösse der gährungswidrigen Wirkung des Weingeists wurde durch Versuche festgestellt.

Adolf Mayer [2]) fand, dass die Sauerstoffzufuhr bei der *Gährung* ohne merklichen directen Einfluss ist, während Brefeld derselben einen feindlichen, Nägeli einen günstigen zuschreiben. Dagegen üben organische Säuren ohne Zweifel eine die Gährung sehr fördernde Wirkung aus, wodurch Nägeli's Versuche, bei denen häufig Citronensäure in der Gährungsflüssigkeit anwesend war, beeinflusst sein mögen.

Zur Prüfung der Frage, ob, wie Pasteur annimmt, die vegetative Thätigkeit der Hefezellen die *Gährung* verursacht oder ob, nach Berthelot's Ansicht, sich ein lösliches Alkoholferment bildet, unternahm Cochin [3]) eine Reihe von Versuchen. Er kam zu dem Schluss, dass der Annahme Berthelot's entgegen kein ähnliches Ferment gebildet wird. Berthelot [4]) entgegnet darauf. Cochin [5]) beweist die Richtigkeit seiner Ansicht durch den Versuch, dass eine in alkoholischer Gährung begriffene Flüssigkeit nach Entfernung der Hefe in der Gährung stehen bleibt.

Bei der *Brotbereitung* bildet sich nach Scheurer-Kestner [6]) ein verdauendes Ferment.

Durch *Einsäen von Mycoderma aceti* (Boutroux' Milchsäureferment) in Zuckerlösungen erhielt L. Boutroux [7]) die *Gluconsäure* von Hlasiwetz und Habermann (vgl. Kohlehydrate).

Resorcin, Verwendung als Antisepticum, Antipyreticum und Antimykoticum; Kahnemann [8]); Lichtheim [9]); J. Andeer [10]); L. Brieger [11]). Es bestätigt sich nicht die Angabe Brieger's, dass die Alkoholgährung schon durch einprocentige Resorcinlösung aufhöre; man bedarf 1,5—2-procentiger. Als Antisepticum wirkt es sehr gut; Hühnereiweiss coagulirt es auch in verdünnten Lösungen und ist als Aetzmittel ebenso wirksam wie Silbernitrat ohne zu schmerzen und Narben zu bilden. Es begünstigt die Emulsion der

1) Compt. rend. **91**, 373.
2) Berl. Ber. **13**, 1163.
3) Ann. chim. phys. [5] **20**, 95; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 569.
4) Ann. chim. phys. [5] **20**, 287.
5) Ann. chim. phys. [5] **21**, 430.
6) Compt. rend. **90**, 369.
7) Compt. rend. **91**, 236.
8) Ph. Z. Rssld. **19**, 487, aus Pharm. Ztschr. **25**, 461.
9) Ph. Z. Russl. **19**, 532.
10) Ph. Z. Russl. **19**, 524.
11) Arch. Pharm. [3] **17**, 458.

thierischen Fette und Oele. Im Ganzen hat es die auf es gesetzten Hoffnungen als antifebriles Mittel nicht erfüllt. *Hydrochinon* wirkt viel günstiger, aber die Dauer der Wirkung ist wie beim Resorcin eine kurze. Es eignet sich vorzüglich zu subcutanen Injectionen.

Ueber das von Schlösing und Müntz angenommene *Salpetersäure-Ferment* und den *Bacillus Amylobacter* (Buttersäure-Vibrion Pasteur's). Ferrand [1]).

Ueber die *Wirkungsweise des Pepsins auf stickstoffhaltige Nährstoffe*, Milch, Eiweiss, Fibrin. (Petit [2]).)

Eurotin, eine neue Art Diastase, wird in Japan durch Besäen eines Reisstärkekleisters mit den Sporen von Eurotium Oryzea erhalten und die von Myceliumfäden durchzogene Masse (»*Koji*«) an Stelle des Malzes zur Bereitung des Reisbieres verwendet. Das Ferment zerlegt die Stärke in Glycose und Dextrin (Atkinson [3])).

Ueber *Spaltpilzgährungen*. Alb. Fitz [4]). Aus milchsaurem Calcium wurden je nach dem Aussaatmaterial Propionsäure und Bernsteinsäure oder Propionsäure und normale Valeriansäure erhalten. Pasteur's Buttersäureferment lieferte neben Aethyl- und n-Butylalkohol nur Buttersäure. Die Ausbeute an n-Butylalkohol aus Glycerin hängt von der in der Gährungsflüssigkeit dominirenden Spaltpilzspecies ab. Bei dieser Gährung wurde auch die Bildung von n-Propylalkohol und wenig Aethylalkohol beobachtet. Die Aussaat eines neuen, mittelgrossen Bacillus in eine Lösung von glycerinsaurem Calcium lieferte, neben Methylalkohohol, Ameisensäure und Essigsäure.

Der *Kleber* findet sich, nach Th. Weyl und Bischoff [5]) im Mehle nicht präformirt, sondern wird durch die Einwirkung eines hypothetischen Kleberfermentes auf die Muttersubstanz des Klebers, den von Weyl als Pflanzenmyosin bezeichneten Globulinkörper, gebildet. Dem entsprechend findet nach Extraction der Globulinsubstanz, bei Anwesenheit grosser Salzmengen, sowie nach Coagulation des Pflanzensmyosins keine Kleberbildung mehr statt.

In dem Milchsaft der grünen Früchte von Carica Papaya findet sich ein lösliches Ferment, *Papaïn*, das aus der beim Stehen des Saftes sich abscheidenden wässrigen Schicht durch Weingeist gefällt wird. Dasselbe wurde durch Dialyse oder auch durch Ausfällen der Lösung mit Bleiessig und Niederschlagen des Ferments

---

1) Arch. Pharm. [3] **16,** 378 aus L'union pharmac. **21,** 21.
2) Arch. Pharm. [3] **17,** 137.
3) Arch. Pharm. [3] **17,** 211 aus Pharm. J. and Transact [3] 1880, 839.
4) Berl. Ber. **18,** 1309.
5) Berl. Ber. **18,** 367.

im Filtrate durch Weingeist gereinigt. Seine Zusammensetzung ähnelt der der Albuminoïde, es enthält 2,5—4,3 % aus Calciumphosphat bestehender Asche. 0,1 Ferment vermag selbst nach dem Erhitzen auf 105° 5 gr feuchtes Fibrin zu lösen. Diese energisch verdauende Wirkung des Papaya-Saftes und auch des Saftes des gemeinen Feigenbaums hat auch E. Bouchut [1]) experimentell bestätigt. Ein grosser Frosch war in einem Gefässe, welches auf 1/5 verdünnten Papayasaft enthielt, nach 2 Tagen bis auf das Skelett verzehrt! Das Ferment löst sich in weniger als seinem gleichen Gewicht Wasser zu einer auch bei starker Verdünnung stark schäumenden Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt ohne zu coaguliren und mit HCl, HNO^3, HPO^3, KCN, $CuSO^4$, $PtCl^4$, Gerbsäure, Pikrinsäure und Millon's Reagens Niederschläge gibt. Seine eiweissverdauende Kraft wird weder durch Blausäure noch Borsäure oder selbst Phenol aufgehoben. Aus der Flüssigkeit, welche nach der Ausfällung des rohen Papaïns durch Alkohol zurückbleibt, konnte eine verseifbare Fettmasse und ein krystallisirbarer stickstoffhaltiger Körper erhalten werden, die noch nicht untersucht wurden. Ad. Wurtz [2]).

Ueber die *atmosphärischen Bacterien*. P. Miquel [3]). Die Zahl und das Vorkommen derselben schwankt mit den Jahreszeiten und Temperaturen. Sie verhalten sich im Allgemeinen wie Pilzsporen, aber ihre Entwicklung wird durch Trockenheit, welche die Pilzsporen vermindert, begünstigt.

Die Fermente der Eiweisstoffe sind *Aërobioten* oder *Anaërobioten* oder beides zugleich. In Milch gezüchtet, verwandeln sie das Caseïn in lösliche Albuminstoffe. Die Wirkung der Aërobioten ist eine regelmässige, langsame, die der Anaërobioten eine tiefergreifende mit der Bildung von CO^2, H^2, H^2S oder selbst PH^3 verbundene. Die Classification dieser Bacterien ist noch nicht ausführbar, sie sind ungemein zahlreich. Duclaux [4]).

Zur *Prüfung des Pepsins* schüttelt J. Merrit [5]) 10 gr der Probe mit etwa einer Unze Wasser in einem Reagensrohre. Ist die Lösung erfolgt, so gibt er eine gleiche Menge gesättigter Kochsalzlösung zu und stellt 24 Stunden zur Seite. Nach dieser Zeit scheidet sich das Pepsin auf der Oberfläche der Flüssigkeit als Schicht ab.

---

1) Compt. rend. **90**, 617; **91**, 67.
2) Compt. rend. **90**, 1379.
3) Compt. rend. **91**, 164.
4) Compt. rend. **91**, 731.
5) Arch. Pharm. [3] **17**, 394.

Die Angaben von Musculus und v. Mering [1]) über die Umwandlung von Stärke durch thierische Fermente werden von Horace T. Brown und John Heron [2]) bestätigt; die Einwirkung hört auf, wenn 80,8 % Maltose gebildet sind. Pankreasdiastase vermag bei fortgesetzter Einwirkung bei 40°, wenn auch langsam, Maltose in Dextrose überzuführen, Malzdiastase thut dies unter keinen Bedingungen. Weder der künstliche Pankreassaft, noch das Gewebe der Drüse selbst enthält ein Ferment, welches den Rohrzucker zu invertiren vermag. Dagegen vermag der Dünndarm den Rohrzucker zu invertiren, Maltose in Traubenzucker überzuführen und als schwach diastatisches Ferment zu wirken. Die Intensität mit der dies geschieht ist beim Darme selbst grösser, als beim wässrigen Auszuge; sie scheint mit der Vertheilung der Peyer'schen Drüsen in den einzelnen Darmpartien zu variiren. Die Wirkungen von Pankreas und Peyer'schen Drüsen bei der Umwandlung von Stärke in Dextrose scheinen sich, an einander anschliessend, zu ergänzen.

THIERSTOFFE.

GALLENSTOFFE, HARN.

Die Cholsäure vermag, wie P. Latschinoff [3]) durch Versuche beweist, mit Palmitin- und Stearinsäure Verbindungen einzugehen, die sich in Bezug auf Geschmack, Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Krystallform und das Verhalten ihrer Bariumsalze gegen kohlensaures Ammonium so eigenthümlich verhalten, dass sie fast als, wenn auch lockere, chemische Verbindungen angesehen werden können. Ein ähnliches Verhalten liess sich auch bei der *Taurocholsäure* beobachten, deren Galle durch Bleiessig bei der Fällung von zum Theil in der Mutterlauge bleibendes Bleisalz auch die Bleisalze der Fettsäuren mit in Lösung hält. Gemischen von Cholsäure und fetten Säuren lassen sich letztere durch Aether und CS^2, wenn auch langsam und nicht ganz vollständig, entziehen, dagegen gelingt die Trennung völlig durch Ueberführen in die Bariumsalze und Ausziehen des cholsauren Bariums mittelst Weingeist.

Anthropocholsäure nennt H. Bayer [4]) eine von ihm in der menschlichen Galle aufgefundene Säure $C^{12}H^{28}O^4$. Sie ist in Alko-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 509.
2) Ann. Ch. **204**, 228.
3) Berl. Ber. **13**, 1911.
4) Ch. Z. 1880, 344.

hol leicht, in Aether schwieriger löslich, unlöslich in Wasser, linksdrehend. Ba, Ca, Cu, Hg und Ag-Salze geben Niederschläge; die Alkalisalze sind leicht löslich.

G. Hüfner [1]) theilt mit, dass nach v. Schwabe schon bei Herodot auf den Zusammenhang der Gallenbildung beim Rindvieh mit der Art der Fütterung hingewiesen wird. Das Gras des Skythenlandes stand in dem Rufe, besonders reichliche Galle zu erzeugen.

Die *Oxydation von Cholalsäure* durch $KMnO^4$ liefert nach Latschinow [2]) der Hauptsache nach Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure und nur geringe Mengen complicirterer Produkte. Die von Tappeiner [3]) bei dieser Reaction gefundenen fetten Säuren waren nach L. [4]) als Verunreinigungen der Cholsäure anwesend, die von derselben hartnäckig festgehalten werden (vgl. oben). Zu demselben Resultate gelangte Kutscheroff [5]).

Auch P. T. Clève [6]) hat durch *Oxydation des cholalsauren Natriums* mittelst $KMnO^4$ keine Spur von fetten Säuren, sondern eine amorphe Substanz und Oxalsäure (wohl als secundäres Produkt) erhalten. Aus der erwähnten Substanz liessen sich kleine, glänzende, rhombische Krystalle der Formel $C^{50}H^{70}O^{17} + 4\,H^2O$ erhalten. Die bei 100° entwässerte Substanz ist als Anhydrid einer dreibasischen Säure aufzufassen; fortgesetzte Oxydation scheint abermals eine Säure zu liefern. Analog sind die mit $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4 aus Cholalsäure erhaltenen Produkte. Die Cholansäure Tappeiner's betrachtet Cl. als dreibasische Säure und schreibt sie $C^{27}H^{36}O^7$.

Zur Kenntniss der von ihm [7]) aus Cholsäure und Salpetersäure erhaltenen *Cholecamphersäure* gibt P. Latschinoff [8]) weitere Beiträge. Als spec. Drehung ergab sich für alkoholische Lösung $[\alpha]_D = +\,56°10'$. Löslichkeitsbestimmungen bestätigen, dass die Säure in wasserhaltigem Alkohol leichter löslich ist als in absolutem. Da die Cholecamphersäure sich von der Cholansäure Tappeiner's [9]) nur durch einen Mehrgehalt ersterer an den Elementen des Wasser unterscheidet ($\underset{\text{Cholansäure}}{C^{20}H^{28}O^6} + 2\,H^2O = \underset{\text{Cholecamphersäure}}{2\,C^{10}H^{16}O^4}$), so wurde versucht, letztere durch Wasserentziehung in Cholansäure zu verwandeln und umgekehrt. Bei Einwirkung von starker H^2SO^4

1) J. pr. Ch. [2] **22**, 192.
2) Bull. soc. chim. **33**, 164.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 510.
4) Bull. soc. chim. **33**, 297.
5) Bull. soc. chim. **34**, 219.
6) Compt. rend. **91**, 1073.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 575 auch Bull. soc. chim. **34**, 58.
8) Berl. Ber. **13**, 1052.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1878, 511.

oder HCl auf Cholecamphersäure liess sich in der That die Bildung von Cholansäure nachweisen, doch waren die Produkte nicht rein zu erhalten. Weit glatter verlief die Umwandlung durch Aetherification. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkohol auf das Bleisalz oder auch durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure wurde neben dem Aether der Cholansäure, $C^{20}H^{27}(C^2H^5)O^6$, freie Cholansäure und Tetra-Aethylcholansäure, $C^{40}H^{52}(C^2H^5)^4O^{12}$, erhalten. Der Aether der Cholansäure stellt, aus einem Gemenge von schwachem Alkohol und Aether krystallisirt, weisse krystallinische, knetbare, bei 50—60° schmelzende Nadeln dar. Der Aether verseift sich sehr leicht unter Bildung von Cholansäure und geringen Mengen einer nicht näher untersuchten neuen Säure. Die Tetra-Aethylcholansäure wird aus Alkohol in prachtvollen, langen, platten Nadeln erhalten, die bei 130 bis 131° schmelzen. Die Salze dieser Säure scheinen der Formel $C^{40}H^{51}M'(C^2H^5)^4O^{12}$ zu entsprechen; sie besitzen die eigenthümliche Eigenschaft, aus ihren Lösungen durch Kochsalz als gallertige Niederschläge gefällt zu werden; das Ammoniumsalz ist schwerlöslich. Die Verseifung dieser Säure gibt Aethylalkohol und reine Cholansäure. Bezüglich deren Eigenschaften fügt L. den Angaben Tappeiner's berichtigend bei, dass die reine Säure in Aether schwer löslich ist, dass das Bariumsalz aus kochender Lösung in krystallinischen Täfelchen sich abscheidet und dass das aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Bariumsalz nicht 7, sondern 10 H^2O enthält. Die Darstellung von Cholecamphersäure aus der Cholansäure gelingt leicht durch Erwärmen letzterer mit Salpetersäure. T. erhielt so eine »*Choloïdansäure*«, deren Identität mit Cholecamphersäure somit wieder bestätigt wird. Um den Zusammenhang der beiden Säuren hervortreten zu lassen, ist die Formel der Cholecamphersäure zu verdoppeln oder die der Cholansäure zu halbiren.

Die Demonstration von präformirtem Urobilin im Harn gelingt meist auf folgende Weise: 100 ccm Harn werden mit 50 ccm völlig reinen, alkoholenfreien Aethers sanft durchgeschüttelt, der Aether abgegossen und verdunstet. Der Rückstand zeigt mit einigen ccm absoluten Alkohols aufgenommen rosenrothe Färbung der Lösung mit grüner Fluorescenz und zeigt den Streifen des Urobilins in intensiver Weise. Die Reaction ist nur im bejahenden Falle beweisend, im verneinenden ist die Abwesenheit von Urobilin noch keineswegs constatirt (E. Salkowski [1]).

1) Z. phys. Ch. 4, 134.

Zum *Nachweis von Pepton im Harn* hat Franz Hofmeister [1]) verschiedene Methoden versucht, von denen die als zweckmässigste befundene kurz geschildert werden mag. Hiernach wird der zu prüfende Harn mit ungefähr einem Zehntel seines Volums an concentrirter Salzsäure versetzt, eine saure Lösung von phosphorwolframsaurem Natron zugefügt und der entstandene Niederschlag sofort aufs Filter gebracht. Nachdem mit 3—5procentiger Schwefelsäure gewaschen wurde, wird er in einer Schale mit Baryt innig zerrieben, mit wenig Wasser angerührt und kurze Zeit erwärmt. Die von den gebildeten, unlöslichen Bariumverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wird mittelst der Biuretreaction geprüft. Das im Harn vorkommende Pepton erwies sich als Eiweisspepton, das aus dem Eiter stammt. In der That ergab eine directe Untersuchung [2]), dass das Pepton des Eiters ein echtes Eiweisspepton sei und zwar vorwiegend an die geformten Elemente des Eiters gebunden. Der Gehalt der Eiterzellen an Pepton kann das Siebenfache von dem der umgebenden Lösung übersteigen; in grösserer Menge geht Pepton nur dann in den Harn über, wenn Eiterzellen in grösserer Anzahl zu Grunde gehen: Peptonurie ist sonach ein Symptom des Zerfalls von Eiterzellen.

Ueber *die färbenden Stoffe des Weins und die Abscheidung des Urobilins.* C. A. Mac Munn [3]). Das Urobilin wurde in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden. Die so erhaltenen Lösungen besitzen übereinstimmend ein schwarzes Band in F, das durch Ammoniak im Ueberschuss verschwindet und bei Zusatz von Natronlauge durch ein näher am Roth liegendes ersetzt wird. Das Urobilin wird als amorpher, braunrother Farbstoff erhalten, löslich in Alkohol, Chloroform, Säuren, nur theilweise in Aether, Benzol. Es scheint verschiedene Oxydationsstufen zu bilden. Es stammt von einem der Gallenfarbstoffe ab und scheint die färbende Substanz der Mäusegalle zu sein; gleich dem Hämoglobin und Hämatin ist es sehr unbeständig.

Beim Erhitzen von *Kynurensäure* mit Bromwasser bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper $C^9H^3Br^4NO$. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich eine Verbindung $C^9H^4Br^3NO$ nebst HBr und Bromäthyl; derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Kynurin mit Bromwasser. Brieger [4]).

Ueber die Entstehung der *Urochloralsäure* und die Beschaffen-

1) Z. phys. Ch. 4, 253.
2) Z. phys. Ch. 4, 268.
3) R. Soc. Proc. 30, 250.
4) Z. phys. Ch. 4, 89.

heit der Chloralharne hat A. Bornträger[1]) eine umfangreiche Experimentaluntersuchung veröffentlicht. Die Bildung der Urochloralsäure geht in der Blutbahn vor sich, ausserhalb des Organismus vermag das Blut diese Umsetzung nicht zu bewirken. Zur Klärung von Chloralharnen kann ohne Schaden eine Bleizuckerlösung verwendet werden. Bezüglich der Nachweisbarkeit von Zucker im Harn neben Urochloralsäure ergaben die Versuche, dass die Trommer'sche und Böttger'sche Probe den Nachweis mässiger Mengen Glycose (von 0,1—0,2 % an) neben ziemlich viel Säure noch gestatten, die Seegen'sche Modification der Trommer'schen Probe dagegen noch den Nachweis von 0,05 % Glycose erlaubt. Ueber die experimentellen Einzelheiten ist die Abhandlung nachzusehen.

Die schon vor längerer Zeit von ihm beobachtete reducirende Wirkung des *Benzoëharns* rührt nach E. Salkowski[2]) von einer chlor- und stickstoffhaltigen Säure her, die noch nicht in zur Untersuchung ausreichenden Menge isolirt werden konnte.

Die öfters lästig auftretende Löslichkeit von Kupferoxydul in Zuckerharnen hat ihren Grund in der Anwesenheit von Kreatinin, wie G. Carnelutti und L. Valente[3]) bestätigen. Durch Behandlung des durch Knochenkohle entfärbten Harns mit Zinkchlorid und HCl und Versetzen mit Alkohol erhält man ein Filtrat, das nach dem Entfernen des Alkohols und Verdünnen auf das Volum des Harns mit Kupferlösung titrirt werden kann, ohne den erwähnten Uebelstand zu zeigen.

EIWEISS.

Die *Eiweissstoffe der Krystalllinse* zerfallen in lösliche und unlösliche. Die löslichen bezeichnet A. Béchamp[4]) als Phacozymase (αj = —41°, coag. bei 55°) und Krystalbumin (αj = —80,3°); in dem unlöslichen Theile findet sich Kristalfibrinin (αj = —80,2°).

Ueber die physiologisch wichtige Frage der *Filtration von Eiweisslösungen* durch thierische Membranen hat Eduard Gottwalt[5]) eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, deren Zahlenergebnisse in tabellarischer Zusammenstellung gegeben werden. Die Ergebnisse fasst er in folgenden Schlüssen zusammen: 1) Die

1) Arch. Pharm. [3] **16**, 415.
2) Z. phys. Ch. **4**, 135.
3) Gaz. ch. it. **10**, 473.
4) Compt. rend. **90**, 1255.
5) Z. phys. Ch. **4**, 423.

1) Die absolute Filtratmenge steigt mit steigendem Drucke, aber nicht proportional. 2) Die absolute Filtratmenge wird mit der Zeit überhaupt geringer. 3) Die Abnahme der Permeabilität hängt nicht vom Belastungsgrade der Membran ab. 4) Weder vollständige, mehrstündige Druckentlastung, noch Druckverminderung ist im Stande, die gesunkene Permeabilität zu heben. 5) Der Procentgehalt des Filtrats an Eiweiss, sowohl an Serumalbumin, als an Globulin, ist desto grösser, je grösser der Druckgrad. 6) Der Procentgehalt des Filtrats an Eiweiss ist stets niedriger, als derjenige der ursprünglichen Eiweisslösung. Er ist verhältnissmässig am grössten bei Eieralbuminlösungen (72 %), geringer bei Blutserum (60 %) und noch geringer bei Hydrocelenflüssigkeit (40 %) und Chylusflüssigkeit (30 % des Eiweissgehaltes der ursprünglichen Lösungen). 7) Der relative Procentgehalt des Filtrats an Globulin ist geringer als der relative Procentgehalt des Serumalbumin. Ihr gegenseitiges Verhältniss ist wie 3 : 2. 8) Der Gehalt des Filtrats an Albumin fällt mit der Zeit, ebenso auch die absolute Filtratmenge; weder vollständige Druckentlastung noch Druckverminderung ist im Stande, ihn wieder zu heben. — Auch Rüneberg [1]) hat sich mit diesem Thema beschäftigt. Seine Resultate stimmen anscheinend nicht mit denen G.'s. Druck soll die Permeabilität vermindern, Entlastung sie wieder heben. Filtratmenge und Druck stehen, wie auch G. fand, nicht in einfachem Verhältniss. Die Quantität des Filtrats und sein Albumingehalt sollen mit einander steigen oder sinken.

Als Fällungsmittel zur quantitativen Bestimmung des *Eiweisses im Harn* verwendet Esbach [2]) eine Mischung von 9 Vol. einer Pikrinsäurelösung (10,5 gr : 1 Liter) und 1 Vol. Essigsäure von 1,040 spec. Gew. 20 cc dieses Gemisches werden mit 20 cc Harn in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade erwärmt, die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen und das resultirende Gewicht mit 0,8 multiplicirt.

Die von ihm beobachtete antiseptische Wirkung der *Xanthogensäure* führt Ph. Zöller [3]) auf die Eigenschaft derselben zurück, Eiweissstoffe aus ihren Lösungen abzuscheiden. Am vollständigsten erreicht man dies durch Zusatz von Kaliumxanthogenat zu der sauren Eiweisslösung. Selbstverständlich muss, da die antiseptische

1) Bull. soc. chim. 34, 127; aus Arch. d. Heilk. 18, 1 (Ausz.).

2) Aus C.Bl. med. Wiss. 1880, 430 in Ch. Z. 1880, 427.

3) Berl. Ber. 13, 1062.

Wirkung auf einer Fällung beruht, die Menge des Fällungsmittels mit derjenigen der Proteïnstoffe variirt werden.

Die Bebochtungen Salomon's [1]) über die Bildung von *Hypoxanthin* aus Eiweisskörpern kann R. H. Chittenden [2]) bestätigen, doch lieferte ihm verdünnte Schwefelsäure die beste Ausbeute.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung des verdauten *Proteins*. O. Kellner [3]).

Eine Hypothese über die Bildung des Albumins. O. Loew [4]).

Nach Versuchen von M. Gruber [5]) an Hunden bewirkt Borax im Organismus eine geringe Steigerung des Eiweisszerfalls. Als Maasstab diente die Harnstoffausscheidung, die von 80,67 gr auf 85,25 gr stieg.

Mörner [6]) hat Verbindungen der Albuminate der Alkalien mit alkalischen Erden und Kupfer erhalten. Der Metallgehalt derselben deutet darauf hin, dass das Molekulargewicht der Alkalialbuminate zu verdoppeln ist.

Als Produkt der Spaltung von Eiweisskörpern mittelst Pankreasferment entsteht nach A. Danilewsky [7]) zunächst ein neuer, krystallinischer Körper $C^{21}H^{26}N^{2}O^{8}$, als dessen weiteres Zersetzungsprodukt Kühne's *Tyrosin* anzusehen ist. Der neue Körper wird durch Zersetzung des Eiweisses durch Pankreasferment unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln erhalten und stellt, entsprechend gereinigt, lange, feine, mikroskopische, verfilzte Nadeln dar, die dem Tyrosin sehr ähnlich sind. Es ist in kaltem Wasser äusserst wenig, in kaltem Alkohol und Aether gar nicht löslich; heisses Wasser und heisser Alkohol lösen eben nicht reichlich. In seinen Reactionen steht der neue Körper zwischen Tyrosin und Inosit, unterscheidet sich aber namentlich durch geringe Beständigkeit beim längern Kochen mit Wasser. Die Reactionen weisen darauf hin, dass die fragliche Verbindung die Atomgruppen des Inosits und Tyrosins enthält, vielleicht unter Wasseraustritt verbunden. Für den Rest derFormel $C^{6}H^{5}N$ könnte möglicherweise ein Amidophenol unter Wasserverlust eintreten: $C^{9}H^{11}NO^{3} + C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{7}NO = C^{21}H^{26}N^{2}O^{8} + 2H^{2}O$. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Ueber die durch Einwirkung von Salzsäure aus den Albumi-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 280.
2) C.Bl. **11,** 372.
3) C.Bl. **11,** 378.
4) C.Bl. **11,** 604; 616.
5) Aus Zeitschr. f. Biol. **198,** in C.Bl. **11,** 746.
6) Bull. soc. chim. **84,** 125.
7) Berl. Ber. **18,** 2132.

noïden entstehenden *Zersetzungsprodukte*. Joh. Horbaczewsky [1]). Schon referirt [2]).

Unter den Fäulnissprodukten der Hornsubstanz haben E. und H. Salkowsky [3]) schon früher *p-Oxyphenylessigsäure* nachgewiesen. Die Befolgung der gleichen Methode liess sie [4]) jetzt durch Fäulniss von Fleisch p-Oxyphenylpropionsäure (Hydro-p-cumarsäure), von Serumalbumin ebenfalls p-Oxyphenylessigsäure erhalten, wodurch E. Baumann's [5]) Beobachtung bestätigt wird. Die Hydro-p-cumarsäure scheint im weitern Verlaufe der Fäulniss wieder zerlegt zu werden. — Mit den Oxysäuren scheidet sich in kleinen, weissen Körnchen und Warzen eine Substanz aus, die E. und H. S. als die Muttersubstanz des *Skatols* (skatologene Substanz«) ansehen. Dieselbe schmilzt bei 161° unter Entweichen von Kohlendioxyd und Bildung von Skatol, was auf eine Skatolcarbonsäure schliessen lässt. In der That hat die spätere Untersuchung [6]) dies bestätigt. Die Trennung von den gleichzeitig mit übergehenden Oxysäuren gelingt nur durch Behandeln mit unzureichenden Mengen von Wasser, welche die Skatolcarbonsäure als schwerer löslich zurücklassen. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt und schmilzt dann bei 164°; die Analyse ergab die Formel $C^9H^8N \cdot COOH$, vielleicht ist noch eine höhere homologe Säure anwesend.

Skatol erhielt M. Nencki [7]) in guter Ausbeute durch Faulenlassen von Ochsengehirn mit etwa dem 10fachen Gewichte Wasser. Der Process verlief in gleicher Weise in alkalischer und in (durch zugesetzte Phosphorsäure) saurer Lösung. Es bildete sich hierbei nur Skatol. Ochsenpankreas lieferte unter den gleichen Bedingungen nur Indol. Wichtig ist das Einhalten einer Temperatur von durchschnittlich 36°, wie dies auch Brieger [8]) fand; die obere Grenze ist 40°. L. Brieger [9]) hat auf Grund fortgesetzter Untersuchungen das Skatol als constantes Produkt der fortgeschrittenen Fäulniss thierischer Eiweisskörper erkannt; bei vorhergehender Behandlung des Eiweisses mit Säuren werden anscheinend die Muttersubstanzen des Indols zerstört, während Skatol dieser Einwirkung ganz oder zum Theil widersteht. Die Ausscheidung des Skatols aus dem thierischen Organismus geschieht analog wie die des Indols in Form einer gepaarten Schwefelsäure, der Skatoxylschwefelsäure.

---

1) Wien. Ber. **80**, 101; Arch. Pharm. [3] **17**, 392.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 579.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 580.
4) Berl. Ber. **18**, 189.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 396.
6) Berl. Ber. **18**, 2217.
7) Z. phys. Ch. **4**, 371.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 580.
9) Z. phys. ch. **4**, 414.

BLUT; GEWEBE; MILCH; GEHIRN; NERVEN.

Der *Nachweis von Blut* durch Quajakharzlösung ist ein äusserst empfindlicher (1 Billiontel) und desshalb in der gerichtlichen Chemie höchst werthvoller, wenn man sich gegen die durch Anwesenheit von Metallsalzen leicht unterlaufenden Irrthümer sicher stellt. Diosc. Vitali [1]) schreibt vor, die Blutflecken mit Wasser oder, wenn Eisensalze anwesend sein können, mit Alkali auszuziehen, mit Essigsäure anzusäuern und mit wenig Quajaktinktur zu versetzen. Ist die Blaufärbung nach einiger Zeit noch nicht eingetreten, so fügt man etwas Terpentinöl hinzu und schüttelt, worauf bejahenden Falles die Färbung eintritt. Wesentlich ist, dass das Alkali völlig frei von Stikstoffsäuren ist, was bei den gewöhnlichen Präparaten nur selten der Fall ist.

Versuche mit dem *Hämocyanin* L. Fredericq's [2]) ergaben C. Fr. W. Krukenberg [3]), dass sich dasselbe mit Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff entfärbt, aber beim Schütteln mit Luft die Farbe wieder erhält, auch das mit CO imprägnirte, im Gegensatz zu dem CO-Hämoglobin. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entfärben ebenfalls, aber die Farbe kehrt nicht wieder. Krystalle, welche dem Hämin entsprechen, lassen sich aus dem Hämocyanin nicht darstellen.

Oxydationsmittel wirken auf Sauerstoffhämoglobin nach Th. Weyl und B. von Anrep [4]) weit energischer als auf Kohlenoxydhämoglobin. Die in beiden Blutproben auftretenden *Methämoglobine* zeigen dieselbe Lage der Absorptionsstreifen, sind aber gleichwohl nicht identisch, indem durch Reduction aus dem O-Methämoglobin Oxyhämoglobin, aus dem aus CO-Blut stammenden Methämoglobin aber CO-Hämoglobin regenerirt wird. Am Schlusse der Abhandlung sind einige für die Diagnose der Kohlenoxydvergiftung wichtige Merkmale zusammengestellt, worunter auch das aus Vorstehendem resultirende aufgeführt ist, dass, wenn 20 Minuten nach Zusatz weniger Tropfen einer Chamäleonlösung von 0,025 % in dem passend verdünnten Blute noch kein Methämoglobin auftritt, auf Kohlenoxydhämoglobin geschlossen werden kann.

Untersuchungen zur physikalischen *Chemie des Blutes*. G.

---

1) Gaz. ch. it. **10**, 213, 261.
2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1878, 513.
3) C.Bl. **11**, 505 aus Med. Centralbl. **18**, 417.
4) C.Bl. **11**, 504; Berl. Ber. **13**, 1294.

Hüfner [1]). Die sehr ausführliche und sorgfältige Arbeit bezweckt »eine Revision der Zahl, welche die Menge des Sauerstoffs, ausgedrückt in Cubikcentimetern, und diese reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, angiebt, die von 1 gr Blutfarbstoff locker chemisch gebunden wird, oder eine Revision der Molekulargewichte des Hämoglobins und des Oxyhämoglobins«. Indem bezüglich der Einzelheiten auf die Abhandlung verwiesen, sei nur kurz angeführt, dass für obige Zahl $\alpha = 1,202$ gefunden wurde mit einem wahrscheinlichen Fehler von $+ 0,07$, woraus sich unter Annahme, dass sich 1 Mol. Hämoglobin mit 1 Mol. O zu Oxyhämoglobin vereinigt, das Molekulargewicht des letzteren zu 14161, das des Hämoglobins zu 14129 ergibt, woraus sich die empirische Formel $C^{636}H^{1025}N^{164}FeS^{3}O^{189}$ ableitet.

G. Hüfner [2]) gibt Abbildungen von *Hämoglobinkrystallen*, die aus Menschenblut, das ein bis zwei Monate bei Sommertemperatur in zugeschmolzenen Röhren der Fäulniss ausgesetzt war, erhalten wurden. Diese Krystalle sind oft über 1 mm lang und gleichen sehr den von Funke abgebildeten Menschenblutkrystallen.

Die abweichenden Krystallformen, welche die Hämoglobinkrystalle des Blutes verschiedener Thiere zeigen, liessen vermuthen, dass auch die Häminkrystalle entsprechende Verschiedenheiten zeigen könnten. Durch Untersuchung von aus 16 verschiedenen Blutorten erhaltenen Häminkrystallen ergab sich jedoch, dass die Häminkrystalle verschiedener Herkunft dieselbe Krystallform und denselben Winkel besitzen. Franz Högyes [3]).

In Lungengeweben bei croupöser Pneumonie fand Sotnitschewsky [4]) eine *Eiweisssubstanz*, die sich im normalen Lungengewebe nicht findet, im Stadium der rothen Hepatisation auftritt, im Stadium der grauen Hepatisation aber wieder verschwindet. Ferner wurden nachgewiesen Leucin, Tyrosin, Xanthin, Taurin, Glycogen, Syntonin, Cholesterin und Pepton.

Die *Eiweissstoffe des Nierengewebes* hat E. Gottwalt [5]) einer quantitativen Analyse unterzogen und theilt die Ergebnisse mit.

Zur *Constitution der Milch;* vorläufige Angaben. Danilewsky und Badenhausen [6]). Es werden folgende Resultate mitgetheilt: 1) Caseïn ist kein einheitlicher Eiweissstoff, sondern ein Gemisch a) von Albumin, wahrscheinlich identisch mit dem Serumalbumin

1) J. pr. Ch. [2] **22,** 362.
2) Z. phys. Ch. **4,** 382.
3) C.Bl. **11,** 365 aus Med. Centralbl. **18,** 189.
4) Z. phys. Ch. **4,** 217.
5) Z. phys. Ch. **4,** 437.
6) Ch. Z. 1880, 410; C.Bl. **11,** 519.

des Blutes; b) von Protalbstoffen, welche D. als Uebergangsstufen bei der Peptonisation von Albuminen mit Alkalien und Pankreatin schon früher erhielt. Sie ertheilen dem Caseïn den sauren Charakter. 2) In den Milchkügelchen ist ein Eiweissstoff, welcher das Serum derselben ausmacht. 3) In den Molken fanden sie an Eiweissstoffen: a) als Hauptbestandtheil einen Eiweissstoff, identisch mit dem Stromaeiweissstoff der Milchkügelchen; b) Orroproteïn und die Classe der Syntoprotalbstoffe; c) beide Reihen von Peptonen neben Extractivstoffen der Milch. Die Milch enthält demnach grosse Mengen von halbverdauten Eiweissstoffen.

Lubavine [1]) fasst die Ergebnisse seiner Studien über das *Nucleïn der Milch* zusammen. Als Hauptpunkte sind zu nennen: Das Nucleïn der Milch ist ein Gemenge zweier, durch ihren Phosphorgehalt unterschiedenen Substanzen. Die Zusammensetzung des Nucleïns nähert sich der einer Verbindung von Caseïn mit H^3PO^4. Es besitzt saure Eigenschaften; das getrocknete erträgt eine Temperatur von 110° ohne Veränderung. Längere Einwirkung von siedendem Wasser entzieht P als H^3PO^4 und bildet Proteïnsubstanzen. Es folgt das Verhalten des Nucleïns bei einer Reihe von Reactionen. Der Phosphor ist nicht als o-Phosphat anwesend, sondern vielleicht als ein Aether oder Amid der Phosphorsäure. — L. Chichkoff [2]) nimmt ausser Caseïn und Albumin in der Milch noch einen Eiweisskörper an, der zum Zustandekommen des Rahms unentbehrlich sein soll (?).

Die *Muskeln* enthalten nach B. Dunant [3]) *Serumalbumin* und zwar in sehr reichlicher Menge. Der Gehalt der Muskeln der verschiedenen Thiere scheint ein ziemlich constanter zu sein, für Kaninchen etwa 1,8 %, für Hunde 1,5 %. Die Trennung vom Muskelalbumin geschieht am besten durch $MgSO^4$, wodurch nur das letztere gefällt wird.

Die trockene Destillation des *Knochenleims* liefert neben grossen Mengen von Ammonsalzen Pyrrol, Homopyrrol und weitere Glieder dieser Reihe, ferner einen prächtig krystallisirenden Körper, das »*Pyrrocoll*« und Spuren von Kohlenwasserstoffen. Von basischen Produkten wurde Methylamin, Butylamin und eine bei 210—220° siedende Base erhalten, dagegen kein Körper der Pyridinreihe. Die früher beobachteten Nitrile der Fettsäuren und Pyridinbasen entstehen nur bei einem Fettgehalt des Materials. — Das Pyrrocoll,

1) Bull. soc. chim. **33**, 295; **34**, 44.
2) Bull. soc. chim. **33**, 537.
3) Z. phys. Ch. **4**, 384.

$C^{10}H^{6}N^{2}O^{2}$, liefert mit wässriger Kalilauge quantitativ das carbopyrrolsaure Kalium Schwanert's, $C^{5}H^{4}KNO^{2}$. Alkoholisches Ammoniak bildet Carbopyrrolamid, $C^{5}H^{4}(NH^{2})NO^{2}$. Albumin, Caseïn und Kleber liefern kein Pyrocoll. H. Weidel und G. L. Ciamician [1]).

Durch Zersetzung von *Hirschhorn* mit Bariumhydrat bei hoher Temperatur erhielt A. Bleunard [2]) unter Abspaltung von NH^{3}, CO^{2} und Oxalsäure Amidosäuren (Glycoproteïne) der allgemeinen Formel $C^{n}H^{2n}N^{2}O^{4}$, wie sie Schützenberger aus Eiweissstoffen erhalten hatte. Die aus Hirschhorn erhaltenen haben einen geringern Gehalt an C. Vorwiegend bildet sich eine Verbindung $C^{6}H^{12}N^{2}O^{4}$, die beim Oxydiren mit Bromwasser neben Glycocoll ein Oxydationsprodukt des Leucins, $C^{4}H^{7}N^{2}O^{3}$, liefert.

A. Gamgee und E. Blankenhorn [3]) hatten gefunden, dass das *Protagon* frei von Kalium sei. J. L. W. Thudichum [4]) dagegen fand einen auch durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol nicht zu entfernenden Kaliumgehalt von 0,7—1,6 %. Gamgee [5]) sandte hierauf eine Probe des Blankenhorn'schen Protagons zur Prüfung auf Kalium an H. E. Roscoe [6]), der darin einen Gehalt von nur 0,0236 % vom Gewichte des Protagons an Kalium nachweisen konnte.

DIVERSE THIERSTOFFE.

Schützenberger [7]) hält die *Carminsäure*, im Widerspruch mit Hlasiwetz, nicht für ein Glycosid. Sie tritt nach ihm in 2 verschiedenen Hydraten auf.

Die Darstellung von cantharidinsaurem Kali und *Cantharidin* auf dialytischem Wege ergibt nach Eugen Dieterich [8]) sehr befriedigende Resultate; die Ausbeute betrug aus 1000 gr Canthariden 2,80 gr Cantharidin gegen 2,30 gr auf dem gewöhnlichen Wege. Aus Cantharis vittata, der Kartoffelfliege, will Fahnestock [9]) 1,3 % Cantharidin erhalten haben, während Warner aus demselben Materiale nur 0,40 % erhielt.

Ueber den *Purpur der Alten*. Edward Schunck [10]). Die

1) Wien. Anz. 1880, 62.
2) Compt. rend, **90**, 612.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1879, 578.
4) Ann. of Chem. Medic. 1879, 254.
5) R. Soc. Proc. **30**, 111.
6) R. Soc. Proc. **30**, 111; 365.
7) Bull. soc. chim. **33**, 498.
8) Aus Pharm. C. H. **21**, 87 in C.Bl. 1880, 237.
9) Arch. Pharm. [3] **16**, 55; **17**, 141.
10) Ch. Soc. J. 1880, 613, 614; vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1879, 577.

Färberei mittelst Schalthieren wird in der neuen Welt noch betrieben, namentlich an den Küsten von Nicaragua und Costarica. Der Farbstoff des Thieres, purpura patula, ist ein purpurrothes, krystallinisches Pulver; unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in heissem Anilin. Die Lösung zeigt zwischen C und D einen nach Roth zu scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen. In heissem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer Farbe. Die matt purpurrothe Lösung in H^2SO^4 hat einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Beim längern Stehen oder beim Erhitzen geht die Farbe in Grün über; aus dieser Lösung wird der Farbstoff unverändert purpurroth gefällt. HNO^3 und CrO^3 greifen kaum an, Brom verwandelt in einen gelben, in Nadeln krystallisirenden Körper, der in Alkohol löslich ist. Alkalische Zinnoxydlösung löst und setzt ihn beim Stehen an der Luft blau ab. Der sublimirte Farbstoff ist krystallinisch, im durchfallenden Lichte tiefblau, im auffallenden broncefarbig. Der Beginn der Sublimation, mittelst des Mikroskops beobachtet, liegt bei 190°, für Indigoblau bei 170°, für Indirubin bei 140°. Der Farbstoff ist identisch mit dem von Purpura Lapillus.

PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE.

Allgemeines. Ueber die Zersetzung der »Gewichtseinheit χ« nach V. Meyer, B. C. Brodie (Ch. Soc. J. Sept. 1879, 673). — Calculus of Chemical Operations, B. C. Brodie [Philos. Transact. **167**, 35; Monit. scient. [2] **9**, 243 (Uebersetzung von Naquet)]; Bemerkungen hiezu, A. Naquet (Phil. Mag. [5] **7**, 418). — Ueber die *Atomtheorie*, A. Guyard (Monit. scient. [3] **9**, 911; Bull. soc. chim. **32**, 49). — Ueber die *Constitution der Materie* im gasförmigen Zustand, A. Wurtz (Ch. Soc. J. Jan. 1879, 1). — Ueber den gasförmigen Zustand der Materie, Th. Andrews (Philos. Transact. **166**, 421). — Studien über Molekularchemie, Louis Henry (Broschüre, Brüssel 1879). — Diskussion der Hypothese, dass die sog. *Elemente* zusammengesetzte Körper seien, J. Normann Lockyer (Amer. Ch. J. **1**, 10; Arch. sc. ph. nat. [3] **1**, 5; Monit. scient **9**, 311; C.Bl. **10**, 151 und 167). — Ueber die Natur der chem. Elemente, J. N. Lockyer (C.Bl. **10**, 657). — Ueber Lockyer's Hypothese, C. S. Hastings (Amer. Ch. J. **1**, 15). — Mendelejeff's *periodisches Gesetz* und die magnetischen Eigenschaften der Elemente. Th. Carnelley (Berl. Ber. **12**, 1958). — Zur Geschichte der periodischen Atomistik. Lothar Meyer (Berl. Ber. **13**, 259; 2043.). — Zur Geschichte des periodischen Gesetzes, D. Mendelejeff (Berl. Ber. **13**, 1796.). — Das periodische Gesetz der chemischen Elemente, D. Mendelejeff (Monit. scient. [3] **9**, 691). — Ueber die Tenacität der Metalle, betrachtet als periodische Funktion ihrer Atomgewichte, Nölting (Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 21). — Die Stellung des Bors in der Reihe der chemischen Elemente, A. Étard (Compt. rend. **91**, 627). — Die Constitution des Chlors betrachtet vom Standpunkt der dynamischen Gastheorie, A. W. Rücker (Phil. Mag. [5] **9**, 35). — Ueber einige chemische Constanten, J. V. Janovsky (Wien. Ber. **78**, II 1004.).

Ueber *physikalische Isomerie* einiger organischer Verbindungen, O. Lehmann (Groth's Z. 4, 609.). — Ueber Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 1388.). — Ueber die Polyverbindungen der Mineralchemie, Butlerow (Bull. soc. chim. 34, 349.). — Ueber die Anwendung seiner Atomtheorie auf verschiedene Mineralien, M. A. Gaudin (Compt. rend. 88, 158.). — Ueber den Einfluss des Wassers, als Lösungsmittel, auf den Verlauf gewisser chemischer Prozesse, M. M. P. Muir und C. Slater (Ch. Soc. J. 1880, 60.).

Ueber *chemische Aequivalenz*, E. J. Mills und T. U. Walton (Proc. R. Soc. 28, 268.) und J. Hogarth (Proc. R. Soc. 28, 270.). — Untersuchungen über chemische Aequivalente. Th. III. Nickel- und Kobaltsulfate, E. J. Mills und J. J. Smith (R. Soc. Proc. 29, 181.). — Die Lehre von der *chemischen Valenz* und ihr Verhältniss zur elektrochemischen Theorie, Albrecht Rau (J. pr. Ch. [2] 20, 209.). — Ueber die alkalischen Amalgame und über den Status nascens, Berthelot (Compt. rend. 88, 1108; C.Bl. 10, 513, 657; Compt. rend. 88, 1335; 89, 465.). Ueber die mittlere Weglänge bei der *Molekularbewegung*, N. D. C. Hodges (Sill. amer. J. [3] 19, 222; Phil. Mag. [5] 9, 177). — Grösse der Molecüle, N. D. C. Hodges (Phil. Mag. [5]·8, 74). — Katalyse und Nomenclatur der Oxyde, Th. Bayley (Phil. Mag. [5] 7, 126.). — Ueber einige *katalytische* Erscheinungen, welche die Klebrigkeit zur Ursache haben, A. Guyard (Bull. soc. chim. 31, 354.). — Ueber die Wirkung der sog. katalytischen Kraft, D. Tommasi (Monit. scient. [3] 9, 866.). — Ueber das Princip des Maximums der Arbeit, A. Potilitzin (Berl. Ber. 13, 2391.). — Von der Uebereinstimmung der *chemischen Verwandtschaft* mit allgemeiner Massenanziehung, Müller-Erzbach (Pogg. Beibl. 4, 89.). — Ueber die Bestimmung der chemischen Affinität ausgedrückt durch electromotorische Kraft, C. R. A. Wright (Phil. Mag. [5] 9, 237; 331.). — Chemische Affinität, M. M. P. Muir (Phil. Mag. [5] 8, 181.). — Chemische Beständigkeit der Materie bei tönender Vibration, Berthelot (Compt. rend. 90, 487; Ann. chim. phys. 20, 265; Bull. soc. chim. 33, 547.). — Ueber das chemische Gleichgewicht, M. Pattisson Muir (Ch. Soc. J. 1880, 424.). — Ueber die chemische Affinität, C. M. Guldberg und P. Waage (J. pr. Ch. [2[19, 69.) — Ueber chemische Zurückstossung, E. J. Mills (R. Soc. Proc. 30, 68.). — Ueber die sog. chemische Abstossung, E. Lecher (Wien. Anz. 1880, 122; Wien. Monatsh. 1, 504.). — Chemische Affinitätsbestimmungen, W. Ostwald (J. pr. Ch. [2]

19, 468; 22, 251.). — *Volumchemische Studien*, W. Ostwald (J. pr. Ch. [2] 22, 305). — Ueber die chemischen Verwandtschaftsverhältnisse zwischen Eisen, Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor. A. Schmidt (C.Bl. 10, 659.). — Theorem der successiven Umwandlung, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 21, 145.). — Gesetze der chemischen Veränderung, J. J. Hood (Phil. Mag. [5] 8, 121.). — Untersuchung über einige Punkte der *chemischen Dynamik*, IV. Bericht, C. R. A. Wreight, E. H. Rennie und A. E. Menke (Ch. Soc. J. 1880, 757.). — Ueber die Dynamik chemischer Erscheinungen, Beketoff (Bull. soc. chim. 34, 348.). — Ueber die Grenzen und die Schnelligkeit chemischer Reaktionen, Potilitzin (Bull. soc. chim. 34, 223.). — Die Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in verschiedenen Säuren, N. Kajander (Berl. Ber. 13, 2387.). — Ueber die Rolle der Zeit bei der Bildung der Salze, Berthelot (Compt. rend. 91, 587). — Untersuchung über einige Punkte der chemischen Dynamik (Reduction von Kupferoxyd durch Kohlenoxyd und Wasserstoff, Abhängigkeit von Zeit und Temperatur), A. P. Luff, C. R. A. Wright und E. H. Rennie (Ch. Soc. J. Aug. 1879, 475.).

Ueber unvollständige Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen, E. v. Meyer (Pogg. Beibl. 3, 260.). — Relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd, A. Horstmann (Berl. Ber. 12, 64.). — Verbrennungserscheinungen bei Gasen, A. Horstmann (Pogg. Beibl. 3, 260.). — Die Entzündungstemperatur von Gasgemischen, Mallard und Le Chatelier (Compt. rend. 91, 825.). — Ueber die gegenseitige Verdrängung der Halogene, Berthelot (Compt. rend. 90, 893.). — Ueber die gegenseitige Verdrängung der Halogene bei Abwesenheit von Wasser, A. Potilitzin (Berl. Ber. 12, 2369.). — Ueber die gegenseitige Ersetzung der Elemente, Potilitzin (Bull. soc. chim. 32, 619.). — Gegenseitige Ersetzung der schwachen Säuren, Berthelot (Bull. soc. chim. 31, 230.). — Ueber die relative Affinität und die gegenseitige Ersetzung des Sauerstoffs und der Haloïde, Berthelot (Bull. soc. chim. 31, 254.). — Ueber die wechselseitige Ersetzung zwischen Sauerstoff, Schwefel und den Haloïden in Verbindung mit Wasserstoff, Berthelot (Bull. soc. chim. 31, 309.). — Ueber die Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle, Berthelot (Bull. soc. chim. 31, 302.). — Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Haloïdsalze und über die Ersetzung des Broms durch Chlor in wasserfreien Metallbromiden, Potilitzin (Bull. soc. chim. 31, 490; Berl. Ber. 12, 695 und 697.). — Einwirkung von trocknem

Wasserstoff auf wasserfreie Haloïdsalze, A. Potilitzin (Berl. Ber. **12**, 2170.). — Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf die Haloïdsalze des Silbers und über das Princip des Maximums an Arbeit, A. Potilitzin (C.Bl. **11**, 626.). — Zersetzung des Natriumoxyds durch Wasserstoff und die Verbindung des Natriumoxyds mit Kohlensäure, N. Beketoff (Berl. Ber. **13**, 2391.). — Ueber die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff, W. Müller-Erzbach (Berl. Ber. **12**, 2130.).

Ueber die Zersetzung der Salze durch Flüssigkeiten, A. Ditte (Compt. rend. **91**, 576.). — Ueber die Wirkung des Wassers auf die Alkalisulfide, de Clermont und Frommel (Bull. soc. chim. **31**, 50.). — Untersuchung der Wirkung von Säuren auf Salze ohne die Intervention eines Lösungsmittels, Lorin (Compt. rend. **88**, 1029.). — Anhydrisirung von Metallhydroxyden, Ch. F. Cross (Ch. Soc. J. Dec. 1879, 796.).

Ueber die *Aetherifikation* der Mineralsäuren, A. Villiers (Ann. chim. phys. [5] **21**, 72.). — Ueber die Rolle der »Hülfssäuren« bei der Aetherbildung, Berthelot (Bull. soc. chim. **31**, 341.). — Untersuchung über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Ester, N. Menschutkin (Separatabdruck aus Mémoires de l'académie impériale des sciences de St-Petersbourg [7] **26**, Nr. 9; Ann. chim. phys. [5] **20**, 289—361; Ann. Ch. **195**, 334; **197**, 193.). — Ueber den Einfluss der Isomerie der einbasischen gesättigten Säuren in Bezug auf die Bildung ihrer zusammengesetzten Ester, N. Menschutkin (Bull. soc. chim. **34**, 87; Berl. Ber. **12**, 2168.). — Aetherification der ungesättigten, einbasischen Säuren, N. Menschutkin (Berl. Ber. **13**, 2387.). — Ueber den Einfluss der Isomerie der Glycole auf die Bildung ihrer Essigsäureester, N. Menschutkin (Berl. Ber. **13**, 1812.). — Zur Kenntniss der mehratomigen Alkohole, N. Menschutkin (Berl. Ber. **13**, 1814.). — Ueber die Aetherification einbasischer, ungesättigter Säuren, N. Menschutkin (Bull. soc. chim. **34**, 324.). — Ueber den Einfluss von Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradikale, G. Niederist (Ann. Ch. **196**, 349.). — Beitrag zur Geschichte der Aether, Berthelot (Compt. rend. **91**, 454.).

Tabellen zur *Reduction eines Gasvolumens* auf Normaltemperatur und Barometerstand, insbesondere für den Gebrauch des Nitrometers, G. Lunge (Dingl. pol. J. **231**, 522.). — Ueber die absolute *Ausdehnung* der flüssigen und starren Körper, H. F. Wiebe (Berl. Ber. **12**, 1761.). — Die Ausdehnung und das Molekular-

volumen flüssiger organischer Verbindungen, H. F. Wiebe (Berl. Ber. **13**, 1263.). — Ueber das Verhältniss von Moleculargewicht und Dichte in Gasform, Alexander Naumann (Berl. Ber. **13**, 468.). — Die correcten Molekulargewichte, die spez. Schwere der Moleküle und die Natur chemischer Actionen E. Vogel (Separatabdruck, San Franscisco, Juni 1879.).

Spezifische Gewichts-Bestimmungen, F. W. Clarke (Amer. Ch. J. **2**, 174.). — Einige Bestimmungen spec. Gewichte, F. W. Clarke (Pogg. Beibl. **3**, 5.). — Ueber die Bestimmung des spez. Gewichts pulveriger Körper, Fr. Rüdorff (Pogg. Ann. [2] **6**, 288; Berl. Ber. **12**, 249.).

Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen, H. Schröder (Berl. Ber. **12**, 561, 1611; **13**, 1070.). — Untersuchung über die Volumconstitution einiger Sulfate, Chromate und Selenate der Magnesiumreihe, H. Schröder (J. pr. Ch. [2] **19**, 266; **22**, 432.). — Ueber die Volumverhältnisse und die Verwandtschaft einiger Haloïdsalze, W. Müller Erzbach (Berl. Ber. **13**, 1658.). — Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz, H. Schröder (Berl. Ber. **12**, 119.).

Ueber eine Methode, das spez. Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, H. Sommerkorn (Berl. Ber. **13**, 143.). — Ueber das Volumen des Broms bei seinem Siedepunkt, W. Ramsay (Berl. Ber. **13**, 2146.). — Ueber das Volumen des Phosphors bei seinem Siedepunkt, W. Ramsay und O. Masson (Berl. Ber. **13**, 2146.). — Ueber das Volumen des Natriums bei seinem Siedepunkt, W. Ramsay (Berl. Ber. **13**, 2145.). — *Specifische Gewichte von Flüssigkeiten* bei deren Siedepunkten W. Ramsay (Ch. Soc. J. 1879, 456, 463.). — Neue Methode, um das spec. Gewicht der Flüssigkeiten zu bestimmen, M. Cagnassi (Pogg. Beibl. **3**, 839.). — Theoretische Betrachtungen, W. Ramsay (Berl. Ber. **13**, 2147.). — Ueber die Volumconstitution flüssiger Verbindungen, H. Schröder (Berl. Ber. **13**, 1560; Pogg. Ann. [2] **11**, 997.).

Ueber eine akustische Methode der *Dampfdichtebestimmung*, H. Goldschmidt (Berl. Ber. **13**, 768.). — Ueber die Grenze der Anwendbarkeit der Methode der *Dampfdichte*bestimmung in der Barometerleere, L. W. Brühl (Berl. Ber. **12**, 197.). — Zur Bestimmung des spec. Gewichts permanenter Gase, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 2019.). — Einige Beobachtungen über Dampfdichten, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 401.). — Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur, P. Schoop (Inauguraldissert. Tübingen, Zürich 1880.). — Zur Dampfdichtebestimmung, J. Piccard, (Berl.

Ber. **13**, 1079.). — Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode, O. Pettersson und G. Ekstrand (Berl. Ber. **13**, 1185). — Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere, C. A. Bell und F. L. Teed (Ch. Soc. J. **1880**, 576.). — Ueber Dampfdichtebestimmungen im Dampfe von Fünffachschwefelphosphor, W. Knecht (Ann. Ch. **202**, 31.). — Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper bei sehr hohen Temperaturen, V. und C. Meyer (Berl. Ber. **12**, 1112.). — Ueber Dampfdichtebestimmungen bei hohen Temperaturen an Substanzen, welche Quecksilber angreifen, L. Pfaundler (Berl. Ber. **13**, 165.). — Ueber die Bestimmung der Dichte von Dämpfen, welche bei Glühhitze Porzellan angreifen, V. Meyer und H. Züblin (Berl. Ber. **12**, 2204.). — Dampfdichte einiger organischer hochsiedender Substanzen, L. Troost (Pogg. Beibl. **3**, 839; Compt. rend. **89**, 351.). — Ueber die Dichte einiger Gase bei hoher Temperatur, J. M. Crafts (Compt. rend. **90**, 309; Bull. soc. chim. **33**, 193; Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 342.). — Ueber die Dampfdichte des Chlors, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 1721.). — Zur Kenntniss des Chlors, V. Meyer und H. Züblin (Berl. Ber. **13**, 399.). — Ueber die Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen, J. M. Crafts (Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 290.). — Ueber Platinbromid und die Dichte des Bromdampfes bei Gelbglut, V. Meyer und H. Züblin (Berl. Ber. **13**, 404 und 405.). — Ueber das Jod, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 1010.). — Ueber die Dampfdichte des Jods, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 1103.). — Ueber das Verhalten des Jods bei hoher Temperatur (Berl. Ber. **13**, 394.). — Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods, Berthelot (Compt. rend. **91**, 77.). — Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods, J. M. Crafts (Berl. Ber. **13**, 1316; Bull. soc. chim. **34**, 130.). — Ueber die Dampfdichte des Jods, J. M. Crafts und F. Meyer (Bull. soc. chim. **33**, 501, 550; **34**, 2; Compt. rend. **90**, 690; Berl. Ber. **13**, 851.). — Ueber die Dampfdichte des Selens und Tellurs, H. St.-Cl. Deville und Troost (Compt. rend **91**, 83.). — Dampfdichte der Untersalpetersäure, der Ameisensäure. Essigsäure und des Phosphorpentachlorids, J. W. Gibbs (Ch. News **40**, 222.). — Ueber die Dampfdichte des Kaliums und Natriums, J. Dewar und A. Scott (R. Soc. Proc. **29**, 206.). — Einige Versuche über die Dampfdichte der Alkalimetalle, V. Meyer (Berl. Ber. **13**, 391.). — Ueber die Dampfdichte einiger Ammonium- und Ammoniakverbindungen, W. G. Mixter (Amer. Ch. J. **2**, 153.). — Ueber die Dampfdichte des Ammoniumbisulfhydrats, H. St.-Cl. Deville (Compt. rend. **88**, 1239.).

Ueber die *Destillation* einer heterogenen Flüssigkeit, L. Troost (Compt. rend. 89, 229.). — Ueber den vergleichenden Werth verschiedener Methoden der fractionirten Destillation, F. D. Brown (Ch. Soc. J. 1880, 49.).

Zur *Bestimmung von Siedepunkten* mit geringen Mengen Flüssigkeiten, A. v. Hasselt (Z. anal. Ch. 18, 251.).

Ueber *Dampfspannungen* homologer Reihen und das Kopp'sche Gesetz constanter Siedepunktsdifferenzen A. Winkelmann (Ann. Ch. 204, 251.). — Vergleichung der Tensionscurven gesättigter Dämpfe P. de Mondésir (Compt. rend 90, 360; 528.). — Zum Schutze des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen, U. Dühring (Pogg. Ann. [2] 11, 163.). — Bemerkungen zu dem Aufsatze des Hrn. U. Dühring von A. Winkelmann (Pogg. Ann. [2] 11, 534.). — Reclamation der Priorität, bezüglich des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen, U. Dühring (Compt. rend. 91, 980.). — Siedepunkte von einigen Metallen und Salzen; Th. Carnelley und W. Carleton Williams (Ch. Soc. J. 1879, 563.). — Dampftensionen halogensubstituirter Aethane, W. Staedel (Berl. Ber. 13, 839.). — Ueber die Constanz der Siedepunktsdifferenzen der analogen, dem Aethyl- und Aethylenhydrür entsprechenden Halogenderivate, Sabanéeff (Bull. soc. chim. 34, 323.). — Siedepunkte der Aethan- und Aethylenhaloïdderivate, A. Sabaneeff (Berl. Ber. 13, 2382.). — Ueber Siedepunkte normaler Aethane, M. Goldstein (Berl. Ber. 12, 689.). — Einige Betrachtungen über die Siedepunkte gesättigter Kohlenwasserstoffe normaler Struktur, J. Goldstein (Bull. soc. chim. 31, 492.). — Ueber eine Methode, die Siedepunkte normaler Aethane zu berechnen, M. Goldstein (Berl. Ber. 12, 857.). — Theoretische Berechnung der Siedepunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe normaler Struktur, J. Goldstein (Bull. soc. chim. 33, 163.). — Die wechselseitige Beziehung der Siedepunkte von drei tertiären Hexylalkoholen und den entsprechenden Hexylenen, D. Pawlow (Ann. Ch. 196, 125 Anm.). — Ueber die Siedepunkte der Ester und Aetherester der Oxysäuren, L. Schreiner (Ann. Ch. 197, 1; (Berl. Ber. 12, 179.).

Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und einigen physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, Th. Carnelley (R. Soc. Proc. 29, 190; Ch. Z. 1879, 766.). — Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den physikalischen Eigenschaften, Thomas Carnelley (Phil. Mag. [5] 8, 305; 368; 461.). — Ueber die Beziehung zwischen den Molekulargewichten der Substanzen

und ihren spez. Gewichten im flüssigen Zustand, T. E. Thorpe (Ch. Soc. J. 1880, 141, 189, 327, 341.). — Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution, J. W. Brühl (Berl. Ber. 12, 2135, 2183; 13, 1119, 1520.). — Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen, J. W. Brühl (Ann. Ch. 200, 139; 203, 1, 255, 363.). — Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften einfacher und zusammengesetzter Körper, W. Spring (Bull. Acad. Belg. [2] 50, 358.). — Ueber einige physikalische Eigenschaften der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustand, J. A. Groshans (C.Bl. 10, 379, 394.). — Ueber die spez. Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, R. Pribram und A. Handl (C.Bl. 11, 182.). — Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften des Stahles, V. Deshayes (Bull. soc. chim. 31, 166, 205.). — Ueber die wärmemechanische Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt der starren Elemente, H. F. Wiebe (Berl. Ber. 12, 788.).

Neue Methode der Schmelzpunktsbestimmung organischer Körper, A. Terreil (Bull. soc. chim. 31, 155.). — Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Druck, J. Dewar (R. Soc. Proc. 30, 533.). — Ueber den Gefrierpunkt alkoholischer Flüssigkeiten, F. M. Raoult (Compt. rend. 90, 865; Ann. chim. phys. [5] 20, 217.). — Ueber die Beziehungen zw. den Schmelzpunkten der Elemente und ihren Wärmeausdehnungscoëfficienten, Th. Carnelley (Berl. Ber. 12, 439.). — Ueber die Veränderungen des Ausdehnungscoëfficienten des Glases, J. M. Crafts (Compt. rend. 91, 413.).

Volumverminderung bei Bildung und Zersetzung *wässriger Lösungen*, W. Müller-Erzbach (C.Bl. 10, 562.). — Einfluss der Temperatur auf die Vertheilung der Salze in ihren Lösungen, Ch. Soret (Compt. rend. 91, 289.). — Ueber die Löslichkeit organischer Substanzen, A. Belohoubek (C.Bl. 11, 466.). — Ueber die Löslichkeit von Gemischen aus Chlornatrium und Chlorkalium bei verschiedenen Temperaturen, J. Schönach (Wien. Anz. 1879, 236.). — Ueber den Zustand der Alkaliphosphate in wässriger Lösung, J. M. van Bemmelen (Berl. Ber. 12, 1675.). — Ueber Guthrie's *Kryohydrate*, H. Offer (Wien. Monatsh. 1, 482.).

Ueber die Löslichkeit des Aethyloxyds in Wasser und wässriger Salzsäure, J. Schunke (Inaug.Dissertat. Tübingen 1879.). — Ueber

die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, A. Naccari und S. Pagliani (Gaz. ch. it. 10, 115.). — Ueber die Lösung des Chlors in Wasser, Berthelot (Compt. rend. 91, 191.). — Ueber die Löslichkeit fester Körper in Gasen, J. B. Hannay und J. Hogarth (R. Soc. Proc. 29, 324.).

Studien über die *Dissociation* der Metallsalze unter dem Einflusse des Wassers und über gewisse entgegengesetzte Reactionen, die sich bei Gegenwart dieser Flüssigkeit vollziehen, A. Ditte (Pogg. Beibl. 4, 503.). — Dissociation von Eisen-Ammoniakalaun, John. S. Thomson (Ch. Soc. J. Dec. 1879, 811.).

Ueber die Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeiten, J. Plateau (Bull. Acad. Belg. [2] 48, 106.). — Ueber die spez. Zähigkeit der Flüssigkeit und ihre Beziehung zur chemischen Constitution, R. Pribram und A. Handl (Wien. Anz. 1879, 145.). — Ueber die Capillaritätsbestimmungen von Flüssigkeitsgemischen, H. Rodenbeck (Pogg. Beibl. 4, 104.). — Ueber die Natur der Cohäsion und ihre chemische Bedeutung, F. Mohr (Ann. Ch. 196, 183.). — Ueber die Oberflächenveränderung des Platins und Palladiums durch Sauerstoffpolarisation, K. R. Koch (Pogg. Ann. [2] 8, 92.). — Ursache der Adhäsion des Stickstoffdioxyds an passivem Eisen, L. Desruelles (Compt. rend. 89, 870.). — Untersuchung über die Passivität des Eisens, L. Varenne (Compt. rend. 89, 783.). — Ueber einige Eigenschaften der Gemische von Methylcyanid mit Aethyl- und Methylalkohol, C. Vincent und B. Delachenal (Bull. soc. chim. 33, 405.). — Einfluss von Colloïdsubstanzen auf die Krystallisation, W. M. Ord (Groths Z. 4, 619.).

Ueber die chemischen Wirkungen der *Diffusion*, A. Kossel (Z. phys. Ch. 3, 207.). — Untersuchungen über Diffusion, L. Joulin (Compt. rend. 90, 741.). — Ueber die Diffusion der Flüssigkeit, J. Stefan (Wien. Anz. 1879, 24; Wien. Ber. 78, II, 957.). — Ueber die Diffusion der Salzlösungen, J. Schuhmeister (Wien. Anz. 1879, 96.). — Ueber Diffusion von Salzen in wässriger Lösung, J. H. Long (Pogg. Ann. [2] 9, 613; Phil. Mag. [5] 9, 313, 413; Dissertat. Tübingen 1879.). — Diffusionsversuche von Lösungen sauer reagirender Salzgemische, F. Hinteregger (Berl. Ber. 12, 1619.). — *Osmose* des Alkohols durch Guttapercha, A. Guébhard (Pogg. Beibl. 4, 854.).

Ueber *Transpiration von Dämpfen*, L. Meyer (Pogg. Ann. [2] 7, 497.). — Ueber die innere Reibung in einem Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff, J. Puluj (Wien. Anz. 1879, 9, 117.). *Reibung der Dämpfe*, J. Puluj (Wien. Ber. 78, II 279; vgl. Jahresb.

f. r. Ch. 1878, 518.). — Ueber den Ausfluss der Gase, Neyreneuf (Compt. rend. 90, 1487.).

Ueber die *Isomorphie*, H. Dufet, Lecoq de Boisbaudran, A. Cornu, E. Janettaz (Groths Z. 4, 414.). — Chemische, geometrische und optische Isomorphie, G. Wyrouboff (Groths Z. 4, 413, 414.). — Ueber den Gleichgewichtszustand, welchen, vom Gesichtspunkte ihrer Concentration aus, eine ursprünglich homogene Salzlösung, von welcher 2 Theile auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden, annimmt. Ch. Soret (Arch. sc. ph. nat. [3] 4, 209.). — Ueber das Verhalten der *Krystalle* in nahezu gesättigten Lösungen, F. Klocke (Pogg. Beibl. 3, 677.). — Ueber die Wirkung des festen Kerns, C. Tomlinson (R. Soc. Proc. 29, 24, 326.). — Ueber das Verhalten der Krystalle in Lösungen, welche nur wenig von ihrem Sättigungspunkt entfernt sind, F. Klocke (Groths Z. 4, 76; Separatabdruck aus »Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. 7, 4.«). — Widerstand gegen die Veränderung des Zustandes krystalliner Gebilde in Gegenwart ihrer Mutterlaugen, Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 88, 360.). — Ueber die optische Structur des Eises, F. Klocke (Separatabdruck aus dem neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Jahrg. 1879, Bd. 1.). — Trägheit der Krystallflächen gegenüber ihren Mutterlaugen, Lecoq de Boisbaudran (Groths Z. 4, 96.). — Ueber ein anomales Verhalten des unterschwefelsauren Bleis, F. Klocke (Pogg. Beibl. 4, 721.). — Ueber Doppelbrechung regulärer Krystalle, F. Klocke (Separatabdruck aus dem neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Jahrg. 1880, Bd. 1.). — Optische Anomalien am Thallium- und Selenalaun, Bariumnitrat und Eis, über Aetzfiguren am Alaun, über Krystalliten desselben und der Nitrate von Barium, Strontium und Blei und über Wachsthumsstörungen am Jodkalium, F. Klocke (Pogg. Beibl. 4, 460.).

Wärme. Die *Erhebung des Nullpunktes* an Quecksilberthermometern, J. M. Crafts (Compt. rend. 91, 291.). — Ueber die Veränderlichkeit der fixen Punkte an Thermometern, J. M. Crafts (Compt. rend. 91, 370.) und J. Pernet (Compt. rend. 91, 471.). — Ueber einige *thermometrische* Fragen, J. M. Crafts (Compt. rend. 91, 574.). — Calorimetrische Temperaturbestimmung, V. Meyer (Berl. Ber. 13, 407.). — Eine calorimetrische Methode, F. Stohmann (J. pr. Ch. [2] 19, 115.). — Brennpunkt der durch Molekularstösse hervorgebrachten Wärme, W. Crookes (Compt. rend. 88, 742.).

Ueber die *spezifische Wärme* und die Ausdehnung der starren Elemente, H. F. Wiebe (Berl. Ber. **13**, 1258.). — Ueber die spec. Wärme und die Leitungsfähigkeit der Körper, Morisot (Compt. rend. **90**, 814.). — Spez. Wärme, Schmelzwärme und Schmelzpunkt verschiedener schwerflüssiger Metalle, J. Violle (Arch. sc. ph. nat. [3] **3**, 471.). — Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium, N. Beketoff (Berl. Ber. **12**, 686.). — Theoretischer Versuch über das Gesetz von Dulong und Petit: feste und flüssige Körper, Dämpfe, zusammengesetzte Körper; H. Willote (Compt. rend. **89**, 568; 698.). — Ueber die spec. Wärme des Wassers, S. Henrichsen (Pogg. Ann. [2] **8**, 83.). — Ueber die spez. Wärme des Wassers nach Versuchen von Baumgartner, L. Pfaundler (Pogg. Ann. [2] **8**, 648.). — Spezifische Wärme der Lösungen von Salzsäure, H. Hammerl (Compt. rend. **89**, 902.). — Spezifische Wärme der Soda- und Potaschelösungen, H. Hammerl (Compt. rend. **90**, 694.). — Ueber die spez. Wärme der Gemische von Essigsäure und Wasser, M. A. v. Reiss (Pogg. Ann. [2] **10**, 291.). — Theoretischer Versuch über das Gesetz von Dulong und Petit: permanente Gase; H. Willote (Compt. rend. **89**, 540.). — Ueber ein Gesetz der Veränderung der spez. Wärme der Gase und Dämpfe mit der Temperatur, N. Flavitzky (Bull. soc. chim. **34**, 335.). — Ein für Gase und Dämpfe allgemeines Gesetz der Wärmecapacitätsänderung mit der Temperatur, N. Flavitzky (Berl. Ber. **13**, 2397.). —

Tabellen über die *Ausdehnung des Wassers* durch die Wärme zur Correktion der Resultate der Maassanalyse, P. Casamajor (Z. anal. Ch. **19**, 177.).

Apparat zur Bestimmung geringer *Dampfspannungen*, James Moser (Berl. Monatsber. 1878, 868.). — Dampfspannungen gesättigter Dämpfe bei hohen Temperaturen, W. Sajotschewsky (Pogg. Beibl. **3**, 741.). — Ueber die Zusammendrückbarkeit der Gase, F. Roth (Pogg. Ann. [2] **11**, 1.). — Untersuchungen über die Compressibilität der Gase, Cailletet (Compt. rend. **88**, 61.). — Versuche über die Compression von Gasgemischen, L. Cailletet (Compt. rend. **90**, 210.). — Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit der Gase bei erhöhtem Druck, E. H. Amagat (Compt. rend. **88**, 336; 437.). — Einfluss der Temperatur auf die Compressibilität der Gase unter starken Druck, E. H. Amagat (Compt. rend. **90**, 995.). — Ueber die Ausdehnung und die Zusammendrückbarkeit der Gase unter starkem Druck, E. H. Amagat (Compt. rend. **91**, 428.). — Ueber eine Beziehung

zwischen Druck, Temperatur und Dichte der gesättigten Dämpfe von Wasser und einigen andern Flüssigkeiten, A. Winkelmann (Pogg. Ann. [2] 9, 208, 353.). — Allgemeine Gleichung für die Beziehung, welche für alle Flüssigkeiten zwischen ihrer Temperatur und der entsprechenden Maximaldampfspannung besteht, R. Pictet (Compt. rend. 90, 1070.). — Die Spannung gesättigter Dämpfe haben verschiedene Aenderungsweisen, je nachdem dieselben über oder unter dem Schmelzpunkt sich bilden; P. de Montdésir (Compt. rend. 90, 1158, 1423.). — Ueber die Compressibilität des Sauerstoffs und die Wirkung dieses Gases auf Quecksilber bei den Versuchen, wo beide Körper in Berührung kommen, E. H. Amagat (Compt. rend. 91, 812.). — Ueber die Verflüssigung des Ozon bei Gegenwart von Kohlensäure und über seine Farbe in flüssigem Zustand, P. Hautefeuille und J. Chappuis (Compt. rend. 91, 815.). — Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur, R. Clausius (Pogg. Ann. [2] 9, 337; Berl. Ber. 12, 2190.). — Ueber die Zusammendrückbarkeit der Luft und der Kohlensäure bei 100° nach der Untersuchung von Regnault, E. Bouty (Pogg. Beibl. 4, 241.). — Die Zusammendrückbarkeit des Aethylens J. D. van der Waals (Pogg. Beibl. 4, 704.). — Ueber die Dampfspannungen von Salzlösungen, E. Pauchon (Compt. rend. 89, 752.). — Experimentaluntersuchungen über die zerstörende Wirkung stark comprimirter und erhitzter Gase, Anwendung auf die Geschichte der Meteorite Daubrée (Compt. rend. 89, 325.).

Verdampfung ohne Schmelzung, Lothar Meyer (Berl. Ber. 13, 1831.). — Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik, O. Pettersson (Berl. Ber. 13, 2141.). — Ueber die Bestimmung des kritischen Punktes eines Gases, J. D. H. Dickson (Phil. Mag. [5] 10, 40.). — Ueber den kritischen Zustand der Gase, W. Ramsay (R. Soc. Proc. 30, 323.). — Ueber den Zustand von Flüssigkeiten bei ihren kritischen Temperaturen, J. B. Hannay (R. Soc. Proc. 30, 478.). — Ueber den kritischen Punkt gemischter Dämpfe, J. Dewar (R. Soc. Proc. 30, 538.). — Ueber das Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen nahe bei ihren kritischen Temperaturen, J. W. Clarke (Phil. Mag. [5] 10, 145.). — Abscheidung von Dämpfen aus Gas- und Dampfgemischen, Th. Schlösing (Berl. Ber. 12, 206.).

Experimentaluntersuchung über die Zersetzung der *Schiessbaumwolle* in geschlossenen Gefässen, Sarreau und Vieille (Compt. rend. 89, 165.). — Neue Beiträge zur Geschichte der Ex-

plosionsstoffe, Abel (Monit. scient. [3] 9, 1057.). — Untersuchungen über Explosionsstoffe, C. Noble und F. A. Abel (R. Soc. Proc. 29, 123.). — Bemerkungen über die Abhandlung von Noble und Abel, bezüglich der Explosionsstoffe; Berthelot (Compt. rend. 89, 192.).

Ueber den Gebrauch der Diffusionsmethode bei dem Studium der *Dissociationserscheinungen*, L. Troost (Compt. rend. 89, 306.). — Betrachtungen über die experimentelle Möglichkeit der Dissociation einiger Metalloïde, R. Pictet (Monit. scient. [3] 9, 1291.). — Ueber die Dissociation des Schwefelammoniums, R. Engel und Moitessier (Compt. rend. 88, 1201, 1353.). — Ueber die Dissociationsgesetze, Moitessier und R. Engel (Compt. rend. 88, 861.). — Ueber die Dampfdichte und die Dissociation des Chloralhydrats, E. Wiedemann und R. Schulze (Pogg. Ann. [2] 6, 293.). — Ueber die Dissociation des Chloralhydrats, B. Engel und Moitessier (Compt. rend. 88, 285.). — Ueber die Dissociationstension des Chloralhydrats und die Dampftension des Chlorals, Moitessier und R. Engel (Compt. rend. 90, 97.). — Ueber die Zersetzungstemperatur der Dämpfe, H. St.-Cl. Deville (Compt. rend. 89, 803.). — Einige Bemerkungen über eine Note von Wurtz, betreffend die Zersetzungstemperatur der Dämpfe, H. St.-Cl. Deville (Compt. rend. 90, 56.). — Antwort auf die Bemerkungen H. St.-Cl. Deville's über die Zersetzungstemperatur der Dämpfe, A. Wurtz (Compt. rend. 89, 1062.). —

Beziehung zwischen der *Lösungswärme* und Verdünnungswärme in den auflösenden Mitteln, Berthelot (Compt. rend. 89, 967.). — Thermochemische Untersuchung über die Lösung von Kohlenoxyd in saurem Kupferchlorür, H. Hammerl (C.Bl. 10, 609.). — Ueber die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser, v. Rechenberg (J. pr. Ch. [2] 19, 142.). — Wärmeerscheinungen bei der Auflösung von gesättigten Alkoholen in Wasser und umgekehrt, W. Alexejeff (Berl. Ber. 12, 2172; Bull. soc. chim. 34, 86.). — Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Verdünnungswärme in den lösenden Mitteln Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 20, 503.).

Ueber die *Kältemischung* aus Chlorcalcium und Schnee, H. Hammerl (Wien. Ber. 78, II 59.). — Ueber die Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee, H. Hammerl (Pogg. Beibl. 3, 28.). — Ueber die *Krystallisationswärme* von Ameisen- und Essigsäure, O. Pettersson (Berl. Ber. 12, 1718.).

Ueber die *Verdampfungswärme* des Schwefelsäureanhydrids, Berthelot (Compt. rend. 90, 1510.). —

Versuch chemischer Mechanik, gegründet auf die *Thermochemie*, Berthelot (Arch. sc. ph. nat. [3] 2, 663.). — Ueber den gegenwärtigen Stand und die Zukunft der Thermochemie, Berthelot (Compt. rend. 89, 621.). — Allgemeine Betrachtungen über die Thermochemie, R. Pictet (Bull. soc. chim. 32, 49.) — Berthelot's Thermochemie, J. P. Cooke (Sill. amer. J. [3] 19, 261.). — Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchungen über die Affinitätsphänomene der Metalle, J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 21, 46.). — Ueber die Verbrennungswärmen, Berthelot (Compt. rend. 91, 256.). — Ueber einige allgemeine Beziehungen zwischen der chemischen Masse der Elemente und der Bildungswärme ihrer Verbindungen, Berthelot (Compt. rend. 90, 1511; 91, 17.). — Ueber einige allgemeine Beziehungen zwischen der chemischen Masse der Elemente und der Bildungswärme ihrer Verbindungen, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 21, 386.). — Ueber die Substitution des Wasserstoffs durch elektropositive und -negative Elemente, sowie durch die Gruppen NO^2 und NH^2, Louginin (Bull. soc. chim. 31, 491.) — Ueber den Einfluss der Substitution auf Wärmetönungen bei der Salzbildung, W. Louginin (Berl. Ber. 12, 695.). — Ueber Bestimmung der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, über das Verhalten des Natriums zum Natriumhydroxyd und des Wasserstoffs zu dem wasserfreien Natriumoxyd, N. Beketoff (Berl. Ber. 12, 856.). — Verschiedene thermochemische Angaben Berthelot (Compt. rend. 89, 119.). — Einige thermische Betsimmungen; Berthelot (Borsäure, chromsaures Natrium, Natriumbiacetat (Ann. chim. phys. [5] 17, 132.). — Thermochemische Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoff auf Natriumoxyd und die Verbindung von Natriumoxyd mit Kohlensäure; Zersetzung des Quecksilberoxyds durch Natrium ($2\,Na^2 + 2\,HgO = Na^2Hg + Na^2HgO^2$). N. Beketoff (Berl. Ber. 13, 2391.). — Ueber die allotropen Zustände des Wasserstoffs, J. Thomsen (Berl. Ber. 12, 2030.). — Ueber die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkalien und über die Derivate des Bariumsuperoxyds, Berthelot (Compt. rend. 90, 334.). — Ueber die Darstellung des Chlors, Berthelot (Compt. rend. 91, 251.). — Ueber einige Verbindungen der Halogene, Berthelot (Compt. rend. 90, 841.). — Ueber die Chlorhydrate der Metallchloride und die Reduction der Chloride durch Wasserstoff, Berthelot (Compt. rend. 91, 1024.). — Ueber die Bildungswärme des Bromhydrats und des Jod-

hydrats des Phosphorwasserstoffs, J. Ogier (Bull. soc. chim. 32, 484.). — Die Verbrennungswärme des Schwefels, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 959.). — Ueber die Bildungswärme der Schwefelmetalle, J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 19, 1; C.Bl. 10, 664, 677.). — Thermochemische Untersuchung der Sulfide der Erdalkalien, P. Sabatier (Compt. rend. 88, 651.). — Thermochemische Studien über die Schwefelalkalien, P. Sabatier (Compt. rend. 89, 43 und 234.). — Thermochemische Untersuchung der Schwefelverbindungen der Erden, P. Sabatier (Compt. rend. 90, 819; C.Bl. 10, 411.). — Thermochemische Untersuchung der Ammoniumpolysulfurete und des Wasserstoffpersulfids, P. Sabatier (Compt. rend. 91, 51.). — Thermochemische Untersuchung der Alkalipolysulfurete, P. Sabatier (Compt. rend. 90, 1557.). — Bildungswärme der Ueberschwefelsäure, Berthelot (Compt. rend. 90, 331.). — Ueber die Bildungswärme des Ammoniaks, Berthelot (Compt. rend. 89, 877.). — Ueber die Bildungswärme des Ammoniaks, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 20, 247.) — Thermochemische Untersuchungen über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs, J. Thomsen (Berl. Ber. 12, 1727, 2062.). — Bildungswärme des Ammoniaks, der Oxyde und Säuren des Stickstoffs und der Nitrate, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 498.). — Die Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs, des Ammoniaks, der Ammoniaksalze und der Nitrate, J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 21, 449.). — Ueber die thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffs, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 1093.) — Thermochemische Untersuchung über die Oxyde und Säuren des Stickstoffs, J. Thomsen (C.Bl. 10, 801.). — Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs, Berthelot (Compt. rend. 90, 779.). — Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 20, 255.). — Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs und des Schwefels, Berthelot (Compt. rend. 90, 1449.). — Ueber die thermische Bildung des Siliciumwasserstoffs, J. Ogier (Bull. soc. chim. 32, 116; Compt. rend. 88, 911.). — Ueber die Verbindungen der Phosphorwasserstoffe mit den Hydrosäuren und über ihre Bildungswärme, J. Ogier (Compt. rend. 89, 705.). — Ueber die Verbindungen des Phosphorwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren, J. Ogier (C.Bl. 10, 753.). — Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Wasserstoffs mit Phosphor, Arsen und Silicium, J. Ogier (Ann. chim. phys. [5] 20, 5.). — Wirkung des Wassers auf Silicium- und Borfluorid; Lösung des Cyans in Wasser, H. Hammerl (Compt. rend. 90,

312.). — Ueber die thermische Bildung der Verbindungen des Kohlenoxyds mit andern Elementen, Berthelot (Bull. soc. chim. 31, 227.). — Thermochemische Untersuchungen über die Carbonate, J. Thomsen (Berl. Ber. 12, 2031.). — Ueber die kohlensauren Salze J. Thomsen (J. pr. Ch. [2] 21, 38.). — Thermochemische Untersuchungen über die kohlensauren Salze, J. Thomsen (C.Bl. 10, 803.). — Experimentelle Bestimmung der Verbindungswärme von Kohlensäuregas und Ammoniakgas zu carbaminsaurem Ammoniak, E. Lecher (Wien. Ber. 78, II 711; Jahresber. f. r. Ch. 1878, 556.). — Ueber die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoff, Berthelot (Compt. rend. 91, 707.) — Ueber die Bildungswärme der Kupferverbindungen, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 20, 504.). — Ueber die Bildungswärme des Kupferchlorürs, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 138.). — Untersuchungen über die basischen Salze und über Atakamit, Berthelot (Compt. rend. 91, 450.). — Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silberoxyd und met. Silber, Berthelot (Compt. rend. 90, 572.). — Bildungswärme der Salze einiger organischer Basen; W. Ramsay (Ch. Soc. J. 1879, 696.). — Ueber Verbrennungswärme organischer Körper, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 2320.). — Untersuchung über die Verbrennungswärme einiger Körper der Fettreihe, W. Louginin (Compt. rend. 91, 297, 329.). — Ueber die Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen, Louginin (Bull. soc. chim. 34, 681.). — Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen, C. v. Rechenberg (J. pr. Ch. [2] 22, 1, 223.) — Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlenstoffverbindungen, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 1321.). — Ueber die Verbrennungswärme der hauptsächlichsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe, Berthelot (Compt. rend. 90, 1240.). — Ueber die Bildungswärme des Dimethyls und die Beziehungen zwischen der Aethyl- und Methylreihe, Berthelot (Compt. rend. 91, 737.). — Verschiedene thermochemische Angaben; 1) Bildung des Cyans; 2) Bildung des Diamylens; 3) Schmelzwärme des Glycerins; 4) spez. Wärme des Glycerins, Berthelot (Bull. soc. chim. 32, 385.). — Thermochemische Bestimmungen: 1) Bildung von Diamylen als Gas; 2) Schmelzwärme des Glycerins; 3) spez. Wärme des Glycerins, Berthelot (C.Bl. 10, 609.). — Ueber die Bildungswärme der Ester der Wasserstoffsäuren, Berthelot (Compt. rend. 91, 701.). — Ueber die Bildung der Haloïdäther in gasförmigem Zustand, Berthelot (C.Bl. 10, 410.). — Verbrennungswärme einiger isomerer Alkohole der Fettreihe und des Oenanthols, W. Louginin

(Compt. rend. **90**, 1279; Ann. chim. phys. [5] 20, 139.). — Ueber die thermische Bildung des Kieselsäureäthers J. Ogier (Bull. soc. chim. 32, 118.). — Thermische Untersuchungen über Kieselsäureäther, J. Ogier (Compt. rend. 88, 970; C.Bl. 10, 419.). — Bestimmung der Verbrennungswärme des Glycols und Glycerins, Louginin (Bull. soc. chim. 34, 679.). — Thermochemische Untersuchung der Bernsteinsäure und ihrer Derivate, P. Chroustchoff (Compt. rend. 89, 579; Ann. chim. phys. [5] 19, 422; C.Bl. 10, 705.). — Bestimmung der Verbrennungswärme des Glycerins und des Aethylenglycols, W. Louginin (Ann. chim. phys. [5] 20, 538; Compt. rend. 90, 367.). — Thermische Untersuchungen über das Nitroglycerin, H. Boutmy (Compt. rend. 89, 414.). — Thermochem. Untersuchung über Cyan und Cyanwasserstoff, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 1392.). — Ueber die Bildungswärme des Cyans, Berthelot (Compt. rend. 88, 877; C.Bl. 10, 418.). — Ueber die Bildungswärme des Cyans, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 152.). — Ueber die Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide, Berthelot (Compt. rend. 91, 79.). — Ueber die directe Verbindung des Cyans mit Wasserstoff und den Metallen, Berthelot (C.Bl. 10, 548.). — Die Verbrennungswärme des Benzols, J. Thomsen (Berl. Ber. 13, 1806.). — Untersuchungen über die Isomerie: Benzol und Dipropargyl, Berthelot und Ogier (Compt. rend. 91, 781.). — Untersuchungen über organische Basen Berthelot (Compt. rend. 91, 139.). — Ueber die Bildungswärme des Chloralhydrats, A. Wurtz (Compt. rend. 90, 337.). — Bemerkungen zur Mittheilung von A. Wurtz, H. St-Cl. Deville (Compt. rend. 90, 341.). — Ueber die Bildungswärme des Chloralhydrats, Berthelot (Compt. rend. 90, 24, 112.). — Neue Bemerkungen über die Bildungswärme des gasförmigen Chloralhydrats, Berthelot (Compt. rend. 90, 491.). — Ueber die Bildungswärme des Chloralhydrats, Berthelot (Ann. chim. phys. [5] 20, 521.).

Licht. Chemische *Intensität* des Magnesium- und elektrischen Lichts, H. W. Vogel (Pogg. Beibl. 4, 280.). — Verdampfung des Wassers unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen, welche durch gefärbte Gläser gegangen sind, A. Baudrimont (Monit. scient. [3] 9, 1076.). — Ueber einige Eigenschaften der *Flammen*, Neyreneuf (Compt. rend. 91, 321.).

Ueber *optische Constanten*, J. V. Janovsky (Berl. Ber. 13, 2272.). — Ueber die Umkehrung der *Rotationsrichtung* optisch aktiver Substanzen, H. Landolt (Berl. Ber. 13, 2329.). — Die Aenderung des Molekulargewichts und das *Molekularrefractions*-

vermögen, J. V. Janovsky (Wien. Anz. 1880, 103; Wien. Monatsh. 1, 298, 512.). — Ueber den Einfluss der Temperaturänderungen auf die Ablenkung, welche der Invertzucker auf das polarisirte Licht ausübt, P. Casamajor (Monit. scient. [3] 9, 647.). — Das *optische Drehungsvermögen* organischer Substanzen, H. Landolt (Z. anal. Ch. 18, 457.). — Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen, Th. Thomsen (Berl. Ber. 13, 2269.). — Ueber die optischen Eigenschaften der Gemische isomorpher Salze, H. Dufet (Compt. rend. 91, 286.). — Ueber eine auffallende Beziehung zwischen der Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate, C. Scheibler (Berl. Ber. 13, 2319.). — Spezifisches Drehungsvermögen des Chinamins, A. Oudemans (Ann. Ch. 197, 64.). — Brechungsindices wässriger Lösungen von Essigsäure und Natriumhyposulfit, Damien (Compt. rend. 91, 323.).

Ueber *künstlichen Dichroismus*, M. v. Seherr Thoss (Pogg. Ann. [2] 6, 270.). — Ein neues *Spectrophotometer*, G. Hüfner (Z. anal. Ch. 18, 451.). — Neue Methode der Spectralbeobachtung, J. N. Lockyer (Sill. amer. J. [3] 19, 303.). — Relative Stärke der Spectrallinien der Gase, J. R. Capron (Phil. Mag. [5] 9, 329.). — Ueber den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen, G. Ciamician (Wien. Ber. 77, II 839; 78, II 867.). — Ueber die Spectren chemischer Elemente und ihrer Verbindungen, G. Ciamician (C.Bl. 10, 316, 331.). — Bemerkungen über »Spectroskopische Abhandlungen«, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 29, 166.). — Note über eine Mittheilung der Herrn Liveing und Dewar (Spectra der Metalle), J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 29, 45.). — Ueber eine neue Methode, Metalldämpfe zu studiren, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 29, 266.). — Ueber den Einfluss der Dichte und Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen, G. Ciamician (C.Bl. 10, 507, 537, 555.). — Spectroscopische Untersuchungen, G. L. Ciamician (Wien. Ber. 79, II 8; Wien. Anz. 1880, 138; Wien. Monatsh. 1, 631.). — Spectra der Metalloïde, A. Schuster (Philos. Transact. 170, 37; Pogg. Beibl. 3, 749.). — Ueber das Spectrum des Sauerstoffs, A. Wüllner (Pogg. Ann. [2] 8, 253.). — Ueber das Sauerstoffspectrum, A. Schuster (Pogg. Ann. [2] 7, 670.). — Ueber das Sauerstoffspectrum und über die electrischen Lichterscheinungen verdünnter Gase in Röhren mit Flüssigkeitselektroden, A. Paalzow (Pogg. Ann. [2] 7, 130; Berl. Monatsber.

1878, 705.). — Ueber die neuen Wasserstofflinien und die Dissociation des Calciums, H. W. Vogel (Berl. Ber. 13, 274.). — Ueber die neuen Wasserstofflinien, die Spectren der weissen Fixsterne und die Dissociation des Calciums, H. W. Vogel (C.Bl. 11, 491.). — Spectrum der Wasserstoffflamme, W. Huggins (Sill. amer. J. [3] 20, 121.). — Spectra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs, H. W. Vogel (Berl. Monatsber. 1879, 586.). — Versuche um die zusammengesetzte Natur des Phosphors zu zeigen, J. N. Lockyer (Compt. rend. 89, 514.). — Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffspectren, Piazzi Smith (Phil. Mag. [5] 8, 107.). — Ueber die Emissionsspectren der Haloïdverbindungen des Quecksilbers, B. O. Peirce (Pogg. Ann. [2] 6, 597.). — Ueber das Kohlenstoffspectrum, J. N. Lockyer (Pogg. Beibl. 4, 611.). — Ueber die Spectra der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickstoff, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 30, 152, 494.). — Ueber das Natriumspectrum, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 29, 140.). — Ueber das Kalium- und Natriumspectrum, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 29, 398.). — Bemerkungen über die Spectren von Calciumfluorid, G. D. Liveing (Pogg. Beibl. 4, 611.). — Ueber die Spectren der Erden der Yttriumgruppe, J. L. Soret (Compt. rend. 89, 521.). — Ueber das Spectrum des Didymnitrats, L. Smith und Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 88, 1167.). — Spectraluntersuchung des Ytterbins, Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. 88, 1342.). — Ueber die Substanzen, welche die Linien der Chromosphäre erzeugen, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 28, 283.). — Discussion über Young's Verzeichniss der Linien der Chromosphäre, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 28, 432.). — Bemerkungen über Young's unbekannte Substanz der Chromosphäre, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 28, 475.). — Ueber die sog. Heliumlinie, E. Spée (Pogg. Beibl. 4, 614.). — Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Spectralanalyse und dem Sonnenspectrum, J. N. Lockyer (Compt. rend. 88, 148.). — Ueber allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspectrum, A. Wüllner (Pogg. Ann. [2] 8, 590; Münch. Ber. 1879, 171.). — Ueber einige, die Umkehrung der Linien begleitende Erscheinungen, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 28, 428.). — Ueber die Umkehrung der Linien der Metalldämpfe, G. D. Liveing und J. Dewar (R. Soc. Proc. 28, 367, 471; 29, 402.). — Ueber die photographische Beobachtung des Sauerstoff- und Wasserstoffspectrums, über die photographische Aufnahme von Spectren der in Geissler'sche Röhren eingeschlossenen

Gase und über die Spectren des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs, H. W. Vogel (Pogg. Beibl. 4, 125; Berl. Monatsb. 1879, 115.). — Ueber die photographische Aufnahme des Spectrums Geissler'scher Röhren, H. W. Vogel (C.Bl. 10, 241.). — Photographische Beobachtung des Sauerstoffspectrums, H. W. Vogel (Berl. Ber. 12, 332.). — Zeichnung des Sonnenspectrums, W. Thollon (Compt. rend. 88, 1305.). — Ueber einige Spectralerscheinungen des durch eine Siemens' Maschine erzeugten Lichtbogens, J. N. Lockyer (R. Soc. Proc. 28, 425.). — Projection des molekularen Schattens, W. Crookes (Compt. rend. 88, 378.). — Studien auf dem Gebiete der *Absorptionsspectralanalyse*, B. Hasselberg (Z. anal. Ch. 18, 571; Pogg. Beibl. 3, 80.). — Zur Absorptionsspectralanalyse, J. Landauer (Z. anal. Ch. 18, 250.). — Ueber die ultravioletten Absorptionsspectren der salpeter- und salpetrigsauren Ester, J. L. Soret und A. A. Rilliet (Compt. rend. 89, 747; Arch. se. ph. nat. [3] 3, 28.). — Untersuchungen über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Substanzen J. L. Soret (Arch. sc. ph. nat. [3] 4, 261, 377.). — Ueber die Absorption der ultravioletten Strahlen des Spectrums durch organische Substanzen, W. N. Hartley und A. K. Huntington (R. Soc. Proc. 28, 233.). — Ueber die Wirkung organischer Supstanzen auf den ultravioletten Theil des Spectrums: III. Untersuchung der ätherischen Oele, W. N. Hartley und A. K. Huntington (R. Soc. Proc. 29, 290.). — Ueber die Wirkung organischer Substanzen auf die ultravioletten Strahlen des Spectrums, W. N. Hartley und A. K. Huntington (Philos. Transact. 170, 257.). — Absorptionsspectra von Brom und Monochlorjod, H. E. Roscoe und T. E. Thorpe (Philos. Transact. 167, 207.). — Ueber Absorptionsspectra, H. W. Vogel (Berl. Monatsber. 1878, 409.). — Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectren einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und die Erkennung der Magnesia mit Hülfe des Spectroskops, F. v. Lepel (Pogg. Beibl. 3, 360.). — Ueber die Absorptionsspectren des Alizarins und einiger seiner Farbstoffderivate, M. A. Rosenstiehl (Compt. rend. 88, 1194.). — Bemerkung über die Spectrophotometrie, A. Crova (Pogg. Beibl. 3, 356.). — Quantitative Spectralanalyse, C. H. Wolff (Z. anal. Ch. 18, 38.). — Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse, H. Settegast (Pogg. Ann. [2] 7, 242.). — Grundzüge der *aktinischen Wärmetheorie*, C. Puschl (C.Bl. 10, 90, 104, 119.). — Ueber das grüne und *phosphorescirende* Licht des molekularen Stosses, W. Crookes (Compt. rend. 88, 283.). — Ueber die Phosphorescenz der organi-

schen und organisirten Körper, B. Radziszewsky (Ann. Ch. 203, 305.). — Ueber 2 neue, *fluorescirende* Substanzen, E. Lommel (Pogg. Ann. [2] 6, 115.). — Ueber die Wirkung verschieden gefärbten Lichtes auf eine mit organischen Farbstoffen imprägnirte Bromsilberschichte, Ch. Cros (Compt. rend. 88, 379.). — Bemerkungen zur Mittheilung von Ch. Gros, E. Becquerel (Compt. rend. 88, 381.). — Wirkung des Lichts auf Selen, W. G. Adams und R. E. Day (Philos. Transact. 167, 313.). — Ein neues *chemisches Photometer* mittelst Quecksilberoxalat zur Best. der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorids, J. M. Eder (Berl. Ber. 13, 166.). — Chemisches Photometer, Josef Maria Eder (Wien. Anz. 1879, 240.).

Electricität. Ueber eine neue electrische Eigenschaft des Selens und über die Existenz der sog. triboelectrischen Ströme, R, Blondlot (Compt. rend. 91, 882.). — Anwendung des Selens zur Construktion eines photoelectrischen Wärmeregulators, P. Germain (Compt. rend. 91, 688.). — Neue Kette. Zerfallen von Platinelectroden, M. Leod (Pogg. Beibl. 3, 632.). — Neue Kette mit Chlorkalk, A. Niaudet (Dingl. pol. J. 235, 403.). — Salpetersäurebatterien, J. H. Knight (Pogg. Beibl. 3, 632.). — Chromsäurebatterie, Dr. Erck (Pogg. Beibl. 3, 633.). — Voltaisches Element aus Aluminium, F. Wöhler (Ann. Ch. 204, 119.). — Behandlung der Bunsen'schen Elemente, F. Beilstein und L. Jawein (Berl. Ber. 12, 448.). — Thermoelectrische Kraft des Eisens und Platins im Vacuum, C. A. Joung (Sill. amer. J. [3] 20, 358.). — Ueber die thermoelectrischen Eigenschaften des Apatits, Brucits, Cölestins, Prehnits, Natroliths, Skolezits, Datoliths und Axinits, W. Hankel (Pogg. Ann. [2] 6, 51.). — Ueber Ladungsphänomene des Platins und Palladiums mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas, R. Böttger (C.Bl. 10, 241.). — Untersuchung der Entladung in verdünnten Gasen, A. Righi (Compt. rend. 91, 319.). — Chemisch-electrische Beziehungen der Metalle zu Lösungen von Kalisalzen G. Gore (R. Soc. Proc. 30, 38.). — Ueber einige galv. Eigenschaften von wässrigen Metallsalzlösungen, C. Freund (Pogg. Ann. [2] 7, 44.). — Widerstand von Iridiumplatindraht, J. T. Bucknill (Pogg. Beibl. 3, 113.). — Das electrische Leitungsvermögen der wässrigen Lösungen von Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfer- und Zinkvitriol und Silbersalpeter, F. Kohlrausch (Pogg. Ann. [2] 6, 1, 145.). — Erwiderung auf Hittorf's Kritik der Abhandlung über Electricitätsleitung und Elec-

trolyse der chemischen Verbindungen, L. Bleekrode (Pogg. Ann. [2] 6, 241.). — Ueber galv. Leitung von Metalllegirungen, E. Elsässer (Pogg. Ann. [2] 8, 455.). — Destillation der Flüssigkeiten unter dem Einfluss statischer Electricität, D. Gernez (Compt. rend. 89, 303, 348.). — Ueber die Anwendung des electrischen Stroms in der analyt. Chemie, C. Luckow (Pogg. Beibl. 4, 140.). — Ein neuer Versuch über die Electrolyse mit schwachen Electromotoren, A. Bartoli (Pogg. Beibl. 3, 516.). — Ueber einen ungewöhnlichen Fall der Electrolyse, J. W. Mallet (Americ. Ch. J. 1, 438.). — Ueber die Electrolyse des Wassers, Fr. Exner (Wien. Ber. 77, II 655; Pogg. Ann. [2] 6, 336.). — Ueber die durch galv. Niederschläge erzeugte galv. Polarisation, D. Macaluso (Gaz. ch. it. 10, 282.). — Ueber die Electrolyse organischer Substanzen in wässrigen Lösungen, J. Habermann (Wien. Monatsh. 1, 369.). — Ueber den Einfluss des Magnetismus auf die Zähigkeit des Eisens, E. Piazzoli (Pogg. Beibl. 4, 290.). — Para- und diamagnetische Elemente, Th. Carnelley (Ch. News 49, 183.).

APPARATE UND VORLESUNGSVERSUCHE.

Müncke, Verbess. an einigen Apparaten (Ch. Z. 1880, 271.). — Ph. Hess, Apparat zur Prüf. von Pxplosionsstoffen (C.Bl. 11, 192.). — Mittelstras, optischer Milchprüfer (Ch. Z. 1880, 648; C.Bl. 11, 780.). — Petri und Müncke, Apparat zur Best. des Wassergehalts der Milch (C.Bl. 11, 191; Z. anal. Ch. 19, 224.). — C. Fürstenau, Gelenk- oder Senkheber (Dingl. pol. J. 237, 329.). H. Alisch, Säureheber (Dingl. pol. J. 236, 429.). — Pellet'sche Flaschenbürette (Ch. Z. 1880, 191.). — R. Francke, Wechselhahn zum Entleeren und Füllen von Gefässen (Dingl. pol. J. 238, 124.). — Knies und v. Jüptner, Quetschhahn (C.Bl. 11, 179.). — Süss, App. zur Sicherung der Wasserbäder (Z. anal. Ch. 19, 312.). — A. Behne und Th. Neimke, Abdampfapparate (Dingl. pol. J. 237, 299.). — H. Rohrbeck, neuere Trockenschränke für Laboratorien (Dingl. pol. J. 238, 402.). — Rohrbeck, Dampftrockenschrank (Ch. Z. 1880, 409.). — Liebermann, Exsiccatoren mit Paraffin (Arch. Pharm. [3] 16, 377.). — H. Gilbert, Vorrichtung an Trichtern zur Beschleunigung des Filtrirens (Monit. scient. [3] 10, 1145.). — F. A. Gooch, Filtrirapparat (Z. anal.

Ch. 19, 333.). — Pfaundler, App. zum Filtriren von Quecksilber (Pogg. Beibl. 3, 472.). — A. Weinhold, verbesserte Form des Quecksilberdestillirapparates (Pogg. Beibl. 3, 855.). — J. G. Nérot und E. Charbonneaux, Apparate zur Destillation von Oelen (Dingl. pol. J. 238, 429.). — F. C. Tänzer, Kühler für ätherische Oele (Dingl. pol. J. 237, 232.). — V. Hänig, Extractionsapparat mit Rückflusskühlung (Dingl. pol. J. 238, 332.). — M. Andreeff, automatische Waschapparate für Niederschläge (Berl. Ber. 13, 2384; Bull. soc. chim. 34, 324.). — A. W. Blyth, Apparat zur Behandlung von Substanzen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln (Ch. Soc. J. 1880, 140.). — de Mollins, selbstthät. Auswaschvorrichtung (Z. anal. Ch. 19, 473.). — Guérin, continuirl. Deplacirungsapparat (C.Bl. 11, 189.). — Medicus, Extractionsapparat (Z. anal. Ch. 19, 163; Dingl. pol. J. 237, 145.). — Vulpius, Gasentwicklungsröhren (Ch. Z. 1880, 113.). — W. Smith, neuer Explosionsofen (Ch. Soc. J. 1880, 490.). — L. v. Babo, neuer Explosionsofen mit Wärmeregulator (Berl. Ber. 13, 1219—23; Dingl. pol. J. 237, 300.). — v. Babo, selbstthät. Wasserquecksilberluftpumpe (Z. anal. Ch. 19, 186; C.Bl. 11, 191; Pogg. Beibl. 3, 738.). — Couttolenc, automat. Quecksilberpumpe (Compt. rend. 90, 920.). — F. Neesen, doppeltwirkende Quecksilberluftpumpe ohne Hahn (Pogg. Ann. [2] 11, 522.). — D. Macaluso, Quecksilberluftpumpe (Pogg. Beibl. 4, 516.). — O. N. Rood, verbesserte Sprengelpumpe (C.Bl. 11, 773.). — Pauly, Ventil für Wasserstrahlpumpen (Ch. Z. 1880, 788.). — R. Otto, Rückschlagventil für Wasserstrahlpumpen (Arch. Pharm. [3] 17, 359.). — Lux, einfacher Aspirator (Z. anal. Ch. 19, 455.). — St. v. Kruspér, Waage nach neuem System (Pogg. Beibl. 4, 638.). — A. Markl, analytische Waagen mit constanter Empfindlichkeit (Dingl. pol. J. 238, 161.). — Rüprecht, Analysen und Experimentirwaage für Vorlesungen (Dingl. pol. J. 238, 47.). — L. Reimann, Neuerung an Waagen (Dingl. pol. J. 236, 428.). — Tomson,, Gasanalysirapparat (Ch. Z. 1880, 804.). — E. H. Liveing, Apparat zur Entdeckung und Messung brennbarer Gase in Bergwerken (Phil. Mag. [3] 10, 126.). — Stolba, App. zur Best. der Löslichkeit bei versch. Temp. (C.Bl. 11, 773.). — H. Schwarz, App. zur volum. Stickstoffbestimmung (Berl. Ber. 13, 771; Ch. Z. 1880, 323.). — Staedel, App. zum Aufsammeln des Stickstoffs (Z. anal. Ch. 19, 452.). — E. Ludwig, modif. Zulkowsky'scher Apparat (Ch. Z. 1880, 371; Berl. Ber. 13, 883.). — Schiff, H., Apparat zur Stickstoffbestimmung (Berl. Ber. 13, 885.). — Flavart, App. zur N-Best. im Harn (C.Bl. 11, 536.).

— K. Zulkowsky, Vereinfachung der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode (Berl. Ber. **13**, 1096.). — L. de Lestrade, App. zum Aufsammeln von Gasen in Quecksilber (Pogg. Beibl. **3**, 472.). — de Thierry, andere Form des Azotometers (C.Bl. **11**, 779.). — Buguet, Aräometer für feste Körper (Pogg. Beibl. **4**, 497.). — Wedding, Apparat zur Best. des spez. Gewichts fester Körper (Pogg. Beibl. **3**, 4.). — Sommerkorn, Aräometer (Z. anal. Ch. **19**, 336.). — C. Christoni, Waage zur Best. des spez. Gewichts (Arch. Pharm. [3] **16**, 128.). — C. Christoni, Dichtigkeitsmesser (Pogg. Beibl. **3**, 838.). — Plettner, App. zur Best. des spez. Gewichts gasförmiger Körper (Pogg. Beibl. **3**, 3.). — W. Smith, passende Form des Bleibades zu V. M.'s Dampfdichtebestimmungen (Ch. Soc. J. 1880, 491.). — Pflaundler, Dampfdichteapparat (Z. anal. Ch. **19**, 218.). — V. Meyer, Dampfdichteapparat (Z. anal. Ch. **19**, 214.). — Lothar Meyer, Verbesserung an V. Meyer's Dampfdichteapparat (Berl. Ber. **13**, 991.). — O. Pettersson und G. Ekstrand, Gaszustand wasserfreier und wasserhaltiger Ameisen- und Essigsäure, modif. Dumas'sche Methode (Berl. Ber. **13**, 1191.). — Amagat, Veränd. von Glasröhren bei hohem Druck (Compt. rend. **90**, 863.). — A. Gannal, hydrostat. Densimeter (Pogg. Beibl. **3**, 234.). — L. Cailletet, Apparate zur Messung hohen Drucks (Ann. chim. phys. [5] **19**, 386.). — F. D. Brown, Druckregulator (Phil. Mag. [5] **7**, 411.). — T. Schorer, Druckregulator für Leuchtgas (C.Bl. **11**, 437.). — d'Arsonval, Druckregulator (Compt. rend. **91**, 1063.). — J. Moser, App. zur Bestimmung geringer Dampfspannungen (Pogg. Beibl. **3**, 483.). — L. Perrier, Manometer für Dampfsp. (Compt. rend. **91**, 538.). — F. Miller, neues Luftthermometer (Pogg. Beibl. **4**, 767.). — D. Winstanley, Luftthermometer (Phil. Mag. **10**, 380.). — A. Witz, neues Luftthermometer (Compt. rend. **91**, 164.). — Pfaundler, eine neue Form des Luftthermometers (Dingl. pol. J. **237**, 127.). — Th. Carnelley, Best. hoher Schmelzpunkte (Z. anal. Ch. **19**, 173.). — Benoit, Thermoregulator (Pogg. Beibl. **3**, 491.). — Terquem, modif. Bunsen'sche Lampen (Compt. rend. **90**, 1484.). — Schober, Gasgebläselampe (Z. anal. Ch. **19**, 170.). — Bulton, Gasbrenner (Z. anal. Ch. **19**, 340.). — H. Wegener, App. zur Erzeugung hoher Wärmegrade (Dingl. pol. J. **236**, 84; Monit. scient. [3] **10**, 1143.). — H. C. Wolff, ein neues Colorimeter (Dingl. pol. J. **236**, 71.). — Deville und Troost, Messung hoher Temperat. (Compt. rend. **90**, 727, 773.). — Crafts und Meyer, Messung hoher Temperat. (Compt. rend. **90**, 606.). —

W. W. Gee und W. Stroud, Modifikation von Bunsen's Calorimeter (Phil. Mag. [3] 10, 171.). — Neesen, Best. der spez. Wärme n. d. Abkühlungsmethode (C.Bl. 11, 722.). — Berthelot, App. zur Best. der Bildungswärme des Chloralhydrats (C.Bl. 11, 191.). — Berthelot, verschiedene Apparate für Reactionen gasförmiger Körper (Ann. chim. phys. [5] 19, 531.). — Berthelot, App. für thermochem. Messungen (Compt. rend. 91, 188.). — Berthelot, App. zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Gase (Arch. sc. ph. nat. [3] 4, 373.). — F. A. Gooch, Apparat zur Bestimmung flüchtiger Verbrennungsprodukte (Amer. Ch. J. 2, 247.). — L. Laurent, monochromat. Lampen (Compt. rend. 91, 112.). — Trève, leuchtende Röhren (Compt. rend. 90, 36.). — J. H. Pointing, einfaches Saccharimeter (Phil. Mag. [3] 10, 18.). – Laurent's verbessertes Polarisationssaccharimeter (C.Bl. 11, 435.). — G. Hüfner, Vereinfachter Spectralapparat (Pogg. Beibl. 3, 870.). — A. Cornu, Spectroskop für ultraviolette Strahlen (Pogg. Beibl. 4, 34.). — W. J. Stone, neues Spectroskop. (Pogg. Beibl. 3, 870.). S. Lamansky, Spectroskop. zur Unters. der Fluorescenz (Pogg. Beibl. 4, 375.). — H. Dufour, App. zur Best. der chem. Intensität des Sonnenlichts (Arch. sc. ph. nat. [3] 4, 381.). — W. de Abney, Photographie des ultrarothen Sonnenspectrums (Pogg. Beibl. 4, 375.). — W. Wilson, Neuerungen an galv. Elementen (C.Bl. 11, 440.). — Ducretet, Verbess. der Bunsen'schen Säule (Compt. rend. 91, 325.). — Trouvé, verbess. Siemens'sche Säule (Compt. rend. 91, 48.). — E. Reynier, Volta'sche Säule (Compt. rend. 90, 1550.). — Becquerel, Bemerkung hierzu (Compt. rend. 90, 1553.). — Gostinsky, neues Galvanometer (Compt. rend. 90, 1534.). — J. Borgmann, galv. Widerstand der Kohle bei verschied. Temp. (Pogg. Beibl. 3, 288.). — E. J. Mills, **Vorlesungsversuche**: Experimentelle Darstellung chemischer Curven (Ch. Soc. J. 1880, 453.). — L. Bleekrode, Vorlesungsversuch über Eiskrystalle (Pogg. Beibl. 4, 427.). — Böttger, Vorlesungsversuch über Bildung von Ozon beim Verdampfen (C.Bl. 11, 275.). — H. Schulze, Vorlesungsapparat über Verflüssigung der Gase (Berl. Ber. 13, 44.). — Haass, R.; Vorlesungsversuch über kritischen Druck (Berl. Ber. 13, 2203.). — M. Rosenfeld, Vorlesungsversuche über Temperaturveränderung beim Auflösen von Salzen; Absorption von NH^3 und HCl durch Wasser; Löslichkeit des Schwefels und Quecksilberjodids (Berl. Ber. 13, 1475—76.). — A. Wagner, Vorlesungsversuch über Gasabsorptionen (Pogg. Beibl. 3, 846.). — V. Merz und W. Weith, Vorlesungsversuche über:

Ameisensäure aus CO; Wasserstoff für Kohlenoxyd; Oxalsäure aus Ameisensäure; Zersetzung von Jodmetallen, Kupfer und Schwefelwasserstoff; Schwefelkohlenstoff; Schwefeleisen; Phosphorflecken (Berl. Ber. 13, 718—724.).

KRYSTALLMESSUNGEN.

ABKÜRZUNGEN.

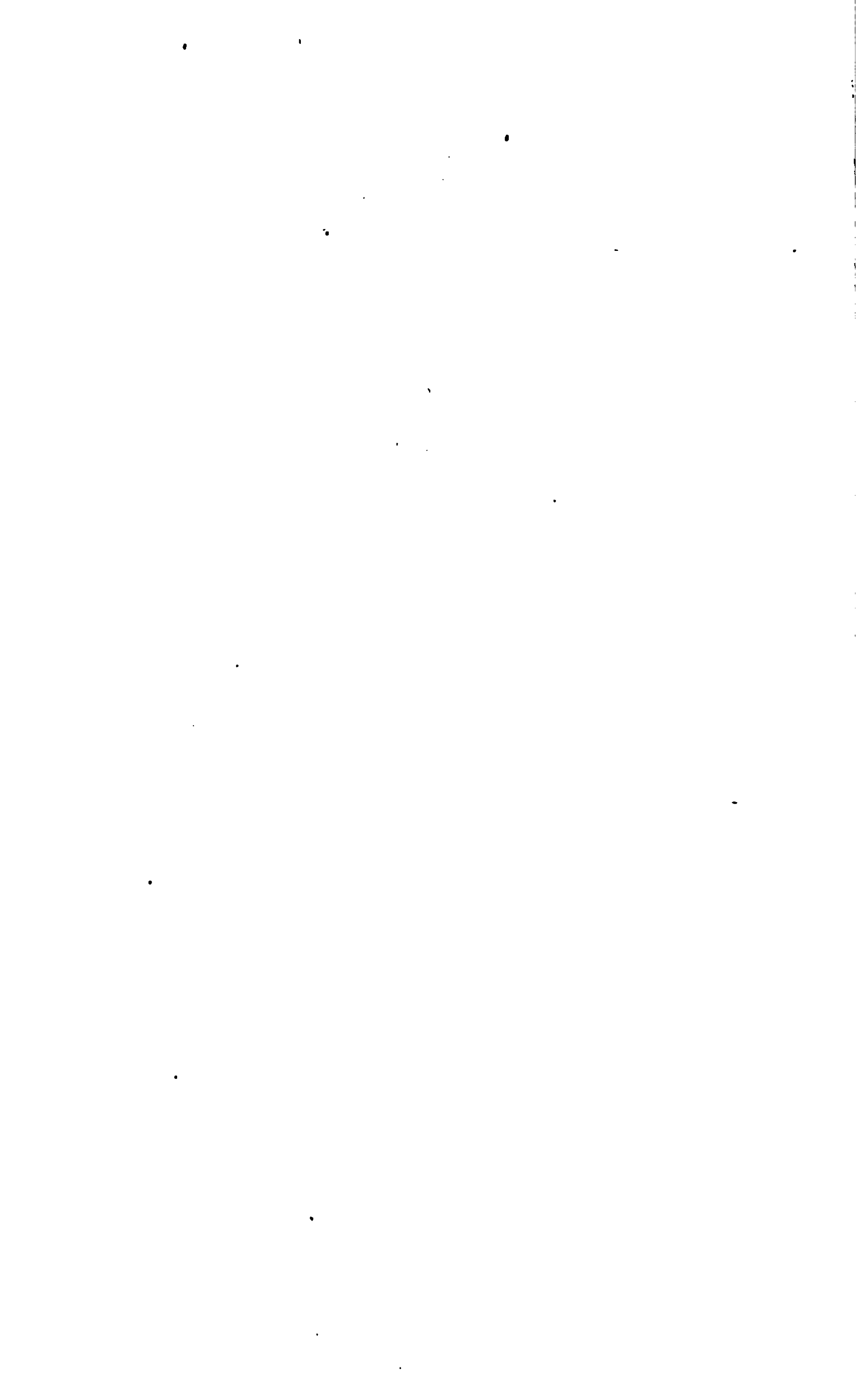
A.D.C.	= A. Des Cloiseaux.	G.L.V.	= G. La Valle.	O.Le.	= O. Lehmann.
A.V.	= A. Villiers.	H.	= Dr. Howe.	O.L.	= O. Lüdecke.
C.A.T.	= C. A. Tenne.	H.T.	= Haldor Topsoë.	O.M.	= O. Mügge.
F.	= Friedländer.	J.B.	= J. Blaas.	R.P.	= R. Panebianco.
F.B.	= F. Becke.	K.H.	= K. Haushofer.	TH.H.	= Th. Hiortdahl.
G.	= Groth.	L.C.	= L. Calderon.	v.H.	= van t' Hoff.
G.G.	= G. Grattarola.	M.D.	= M. Dennstedt.	W.M.O.	= W. M. Ord.

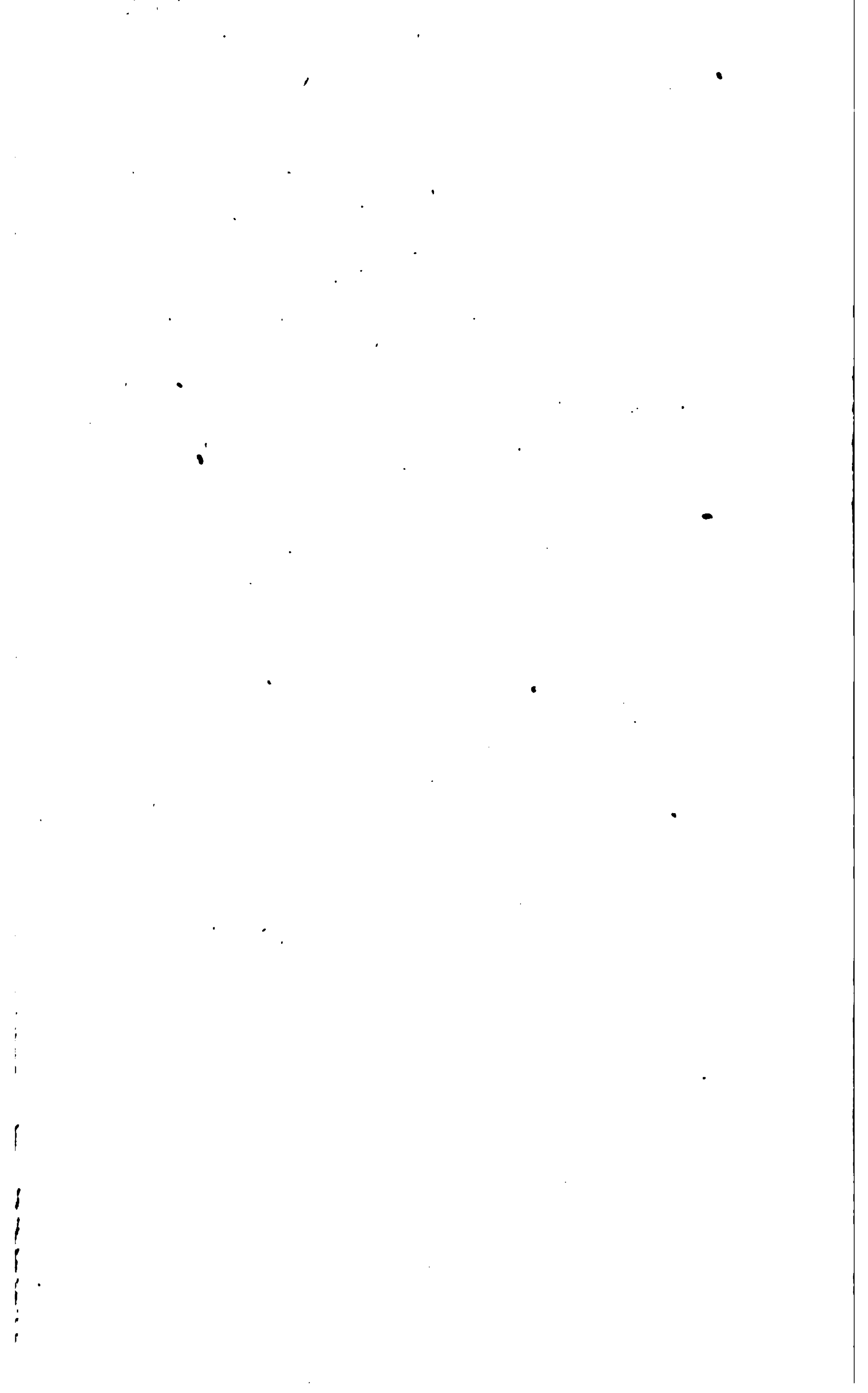
Acet-p-toluidid; R.P. — 4, 396; auch Pogg. Beibl. 3, 328.
Aethylbenzhydroxamsäure; C.A.T. — 4, 329.
Amidoglycerinsäure; K.H. — 4, 581.
Amidohydrozimmtsäure; L.C. — 4, 241.
Amidoisovaleramid, salzs.; K.H. — 4, 575.
Amidoisovaleramid — $PtCl^4$; K.H. — 4, 576.
Ammoniakprod. aus Isobutylalkohol; K.H. — 4, 578.
Ammoniumplatonitrit; H.T. — 4, 469.
Anissäure; O.M. — 4, 333.
Azobenzol; L.C. — 4, 234.
Barium, ameisens. — essigsaures
— , essigsaures
— , isobutters. — essigsaures
— , isobuttersaures; Berl. Ber. 13, 1312.
— , lithobillinsaures; G.G. — 4, 399.
Bariumplatojodonitrit; H. — 4, 497.
Bariumplatonitrit; H.T. — 4, 480.
Benzoylditolylamin; K.H. — 4, 579.
Bioxyfumarsäure - Traubensäure; Berl. Ber. 13, 2152.
Bleiplatonitrit; H.T. — 4, 483.
Bromacetanilid; R.P. — 4, 393.
p-Bromacetanilid; O.M. — 4, 335.
p-Brom-o-bromacetanild; O.M. — 4, 336.
α-Brommesitylensäure; L.C. — 4, 236.
β-Brommesitylensäure; L.C. — 4, 237.
Buttersäure: Ca- Ba-Doppelsalz; Berl. Ber. 13, 1312.
Cadmiumplatonitrit; H.T. — 4, 485.
Cäsiumplatojodonitrit; L.C. — 4, 494.

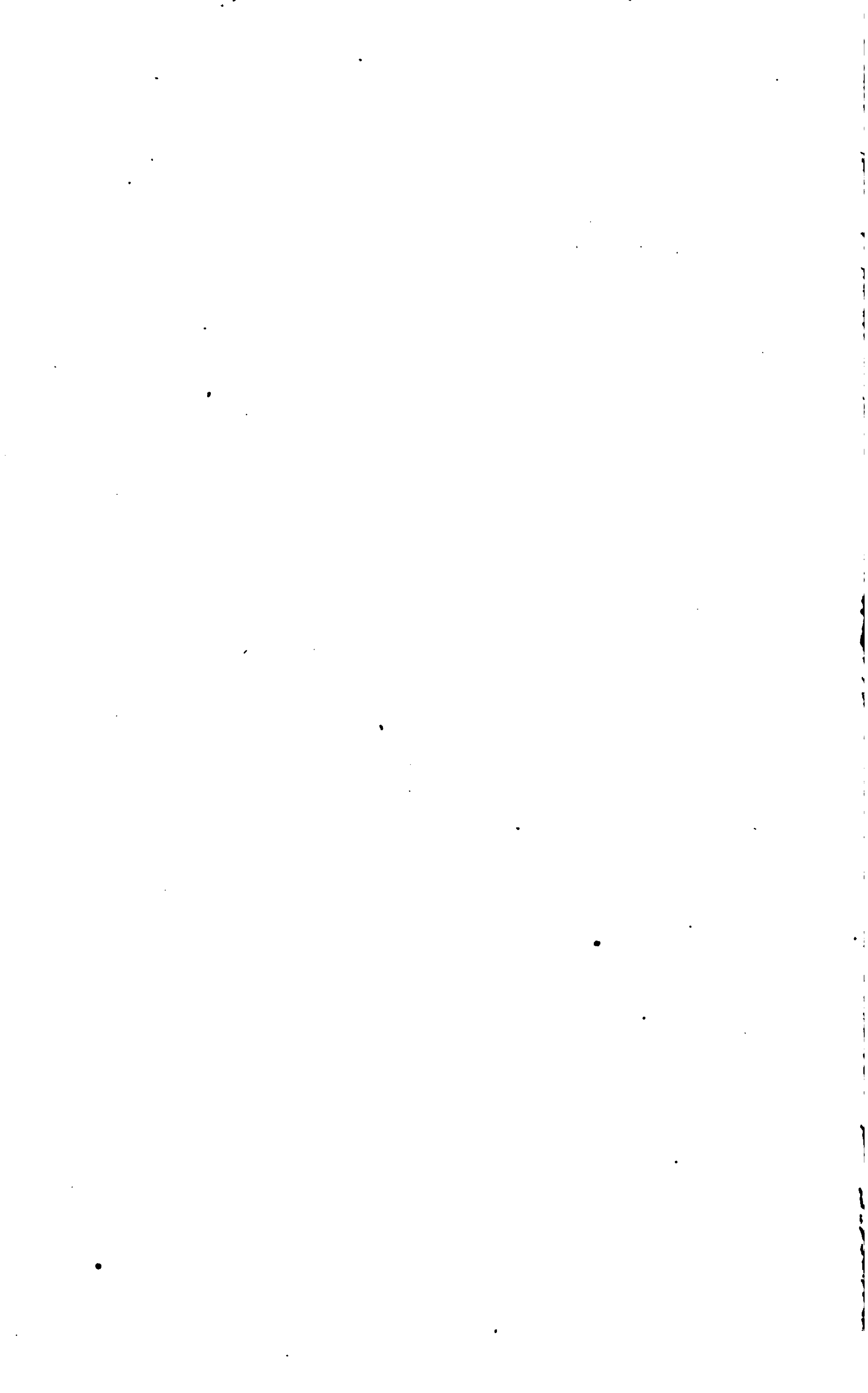
Anm. Die aus Groth's Zeitschrift für Krystallographie entnommenen Angaben sind nur durch Band- und Seitenzahl bezeichnet.

AUTORENREGISTER.

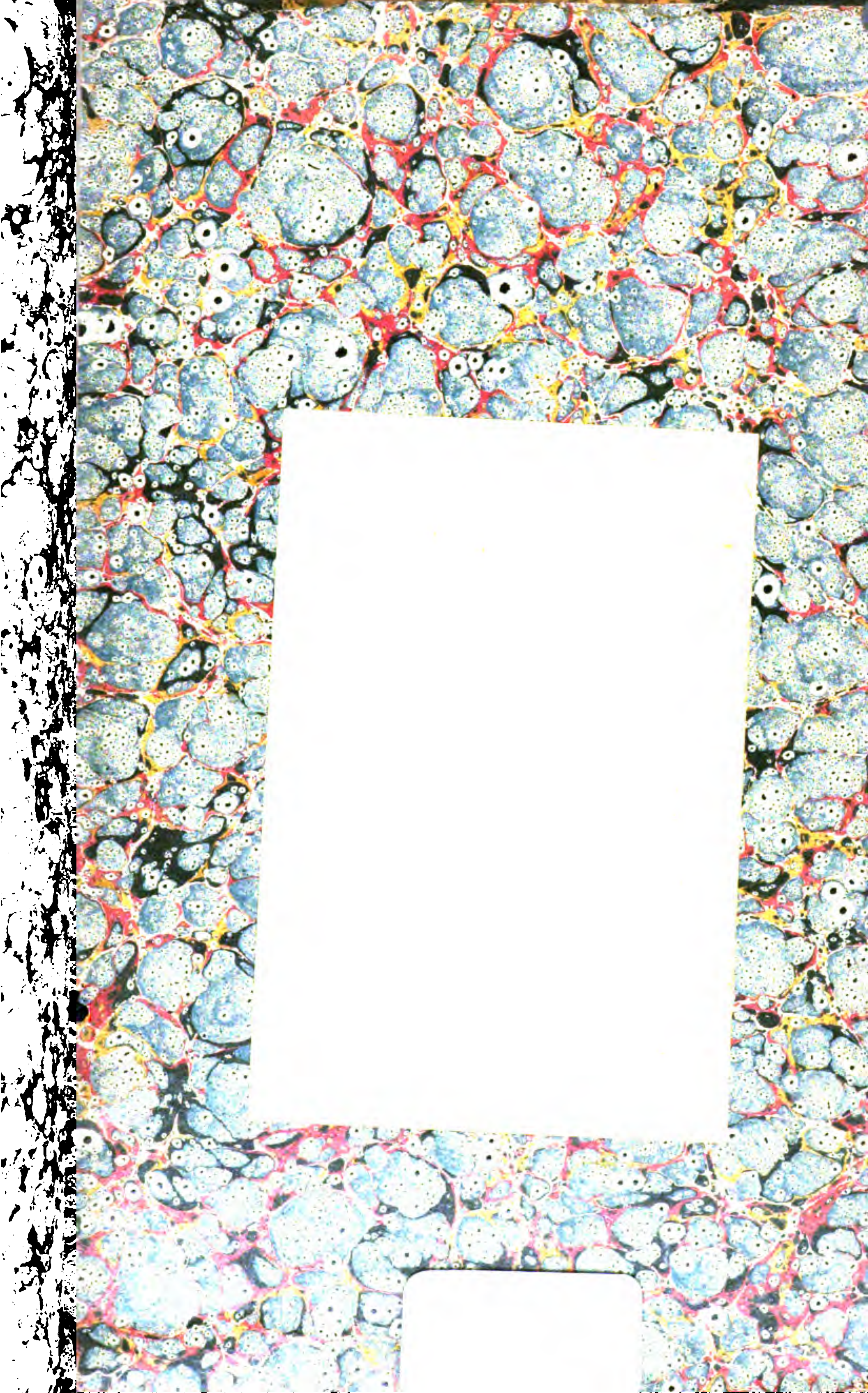
SACHREGISTER.

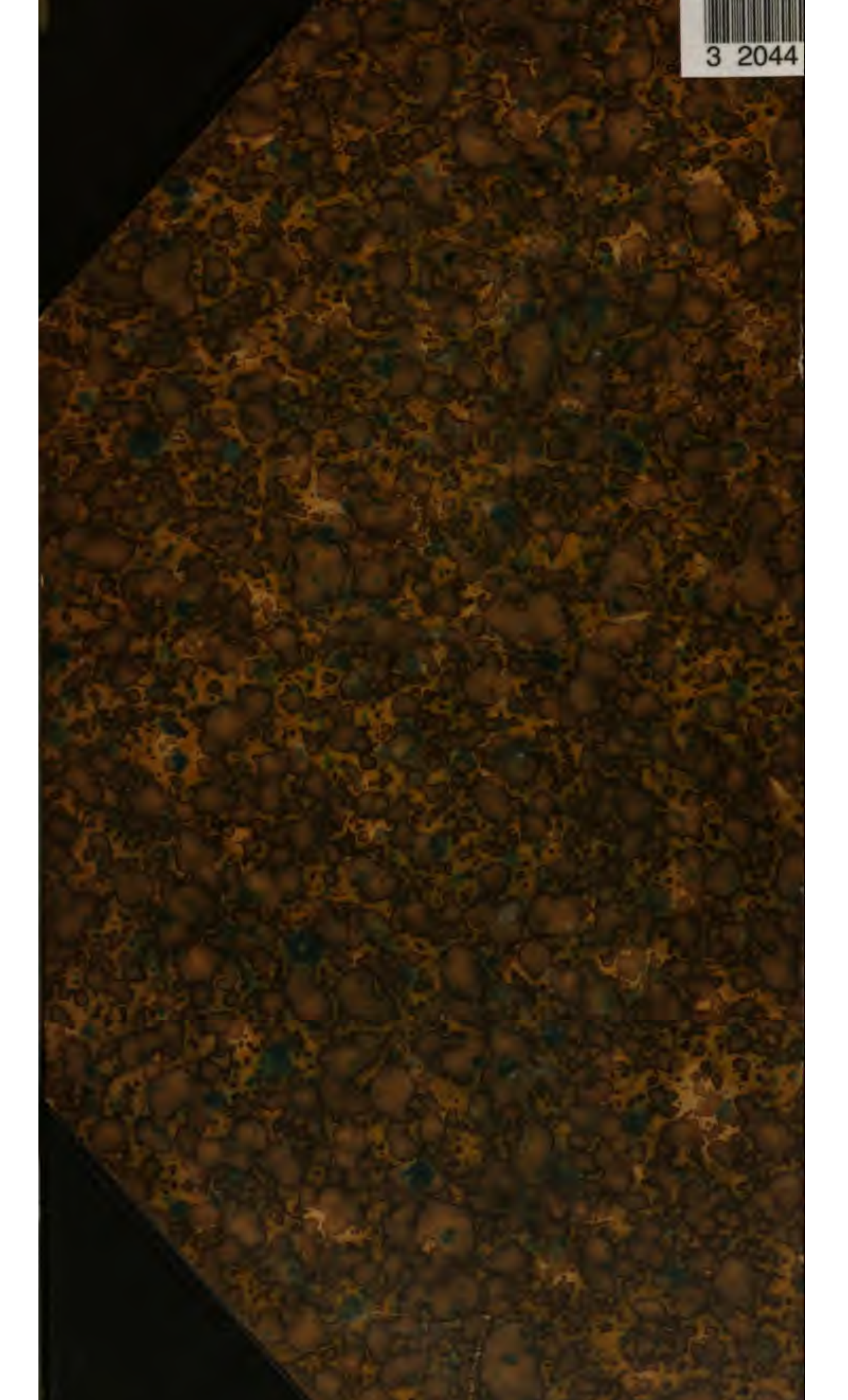











3 2044